UNIVERSITY OF [illegible]
LIBRARY

JUN 24 1955

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

T. BARTH-OSLO · **N. L. BOWEN**-WASHINGTON, D.C. · **A. F. BUDDINGTON**-PRINCETON, N.J. · **L. CAPDECOMME**-TOULOUSE · **E. J. CONWAY**-DUBLIN · **P. ESKOLA**-HELSINGFORS · **P. GALLITELLI**-PAVIA · **J. GOGUEL**-PARIS · **D. GUIMARÃES**-BELO HORIZONTE · **A. HADDING**-LUND · **O. HAHN**-GÖTTINGEN · **H. W. HARVEY**-PLYMOUTH · **F. HEIDE**-JENA · **A. HOLMES**-EDINBURGH · **G. E. HUTCHINSON**-NEW HAVEN, CONN. · **W. Q. KENNEDY**-LEEDS · **PH. H. KUENEN**-GRONINGEN · **S. LANDERGREN**-STOCKHOLM · **F. MACHATSCHKI**-VIENNA · **A. MUIR**-HARPENDEN · **P. NIGGLI**-ZURICH · **J. ORCEL**-PARIS · **K. RANKAMA**-CHICAGO, ILL. · **E. REINHARD**-BASLE · **TH. G. SAHAMA**-HELSINGFORS · **C. E. TILLEY**-CAMBRIDGE · **T. VOGT**-TRONDHEIM · **W. WAHL**-HELSINGFORS · **T. WATANABE**-TOKYO · **F. WHIPPLE**-CAMBRIDGE, MASS. · **R. WILDT**-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

C. W. CORRENS — GÖTTINGEN
E. INGERSON — WASHINGTON
S. R. NOCKOLDS — CAMBRIDGE
F. A. PANETH — DURHAM
L. R. WAGER — OXFORD
F. E. WICKMAN — STOCKHOLM

VOL. I No. 1
1950

BUTTERWORTH-SPRINGER LTD · LONDON

Geochim. et
Cosmochim.
Acta

E 351
425

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, British Zone, Germany.*

DR. E. INGERSON, *United States Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F.R.S., *Londonderry Laboratory for Radiochemistry, The University, South Road, Durham, England.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*

1950 VOLUME 1 NUMBER 1

CONTENTS

Foreword 1

K. F. CHACKETT, J. GOLDEN, E. R. MERCER, F. A. PANETH and P. REASBECK (Durham): The Beddgelert Meteorite (General and petrographic description by M. H. HEY and W. CAMPBELL SMITH, London) 3

G. ARRHENIUS (Stockholm): Carbon and nitrogen in subaquatic sediments 15

F. SMITS and W. GENTNER (Freiburg): Argonbestimmungen an Kalium-Mineralien. I–Bestimmungen an tertiären Kalisalzen 22

W. WAHL (Helsingfors): A check on some previously reported analyses of stony meteorites with exceptionally high salic contents 28

MARGARET D. FOSTER (Washington): The origin of high sodium bicarbonate waters in the Atlantic and Gulf Coastal plain 32

C. W. CORRENS (Göttingen): Zur Geochemie der Diagenese. I–Das Verhalten von $CaCO_3$ and SiO_2 49

A. DANIELSSON (Skelleftehamn): Das Calcit-Wollastonitgleichgewicht 55

F. A. PANETH (Durham): The Akaba Meteorite 70

A Report on: The International Commission on Meteorites appointed by the XVIIIth Session of the International Geological Congress, London 1948 71

Publishing Offices: 436 Strand, London W.C.2 (TEMple Bar 3911). Annual subscription (including postage) £3 10s. 0d. (U.S.A. $9.50) *Distributors :* U.K., Australia, New Zealand, South Africa and Canada—*Butterworth-Springer Ltd., 4, 5, and 6 Bell Yard, Temple Bar, London W.C.2.* U.S.A.—*Academic Press Inc., 125 East 23rd Street, New York 10, N.Y.* Germany—*Lange & Springer, Reichpietschufer 15, Berlin W35.* For all other countries—*Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W.C.2.*

BUTTERWORTH-SPRINGER LTD, 4, 5, 6 BELL YARD, TEMPLE BAR, LONDON W.C.2.

FOREWORD

The aim of this journal is to publish original research papers on geochemistry and cosmochemistry, such as have hitherto been scattered over a wide range of geological, mineralogical, chemical and astronomical periodicals.

The chemistry of the Earth and of the Cosmos has become a branch of science independent enough to have a journal of its own. As there should be no political frontiers in science, the Editors and Publishers hope that the new Journal will be used as a means of publication by scientists of all countries.

The scope of the journal will be wide. Geochemistry as conceived by the pioneers —F. W. Clarke, V. M. Goldschmidt, V. I. Vernadsky—will be its leading theme but papers from neighbouring fields will be welcomed if they have geochemical significance.

There is a close link between geochemistry and cosmochemistry and in this journal papers dealing with the chemical composition of extra-terrestrial matter, knowledge of which comes mainly from the study of meteorites in the laboratory and the chemical interpretation of spectra, will appear alongside the results from the related geochemical field.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/geochimica-et-cosmochimica-acta_1950_1_1

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 3 to 14. Butterworth-Springer, London

QE351
G425
V. 1

The Beddgelert Meteorite

K. F. Chackett, J. Golden, E. R. Mercer,
F. A. Paneth and P. Reasbeck
Londonderry Laboratory for Radiochemistry, Durham
(*General and petrographic description by* M. H. Hey *and* W. Campbell Smith, *British Museum (Natural History), London*)

(*Received 31 July 1950*)

ABSTRACT

The paper contains the reports of eye-witnesses, and the results of physical and chemical investigations of the meteorite which fell on September 21, 1949 at Beddgelert in North Wales. Eleven days after its fall it showed no beta-activity. It is to be classed as a black chondrite with 18% free metal. Density 3·64. A number of chemical elements have been identified by spectroscopy. Quantitative analyses have been carried out for uranium, thorium and helium; these elements have been determined separately in the stone and the metal phase and the figures obtained seem to indicate that the stone-phase of the meteorite solidified much earlier than the iron-phase.

I. Introduction

On September 21st, 1949, about 0145 hrs (G.M.T.) a meteorite pierced the roof of a hotel in Beddgelert (53° 0½′ N, 4° 6′ W) in North Wales. A newspaper report of this event prompted two of us to hurry to Beddgelert in an attempt to ascertain the facts of this fall and to collect all fragments. In spite of the extensive search undertaken and the widely advertised promise of a substantial reward, no further parts of the meteorite could be traced; but the one recovered was flown to Durham and its radioactivity measured within eleven days of its fall. Subsequently, the stone was taken to the British Museum (Natural History) in South Kensington and cut in two; one half was kept there and its petrology studied, the other half was brought back to Durham for a chemical and radiochemical analysis. We present here the results obtained so far, preceded by a description of all the facts of the fall we could find out.

II. The Phenomena of the Fall

Since the meteorite fell in the small hours of the morning in a sparsely populated district, its flight was seen by only a few people. From their descriptions the light and sound phenomena must have been impressive. We print here the essential facts of all the reports obtained because we are of the opinion that they should be preserved as a matter of principle, although in this particular case they are too few and vague to make any calculations of the height, direction, and velocity of the flight possible.

From a letter from Mr. Edward Elwy Davies, Caernarvon, North Wales:—

"I happened to be out all night on this particular night in Caernarvon Park when about 1.30 a.m. [sic] I heard a terrific noise overhead, as of an approaching express or an aeroplane travelling at a terrific speed. At first I thought it might be a shooting star, but as it approached I quickly realised it was something quite different. It came right from the direction of a Caernarvonshire village named Bont-newydd making towards another Caernarvonshire village called Waenfawr.* It illuminated the whole Park, the swans were almost scared to death, and fled in all directions as it assumed [the form of] a large ball of lightning overhead. The time would be almost a quarter of a second [sic] from its approach until its disappearance into space. To me who had a clear view, as it was a clear morning, it seemed like a huge rocket traversing the sky at

* Waenfawr, 53° 6½′ N, 4° 12′ W, is 3 miles E by S of Bont-newydd, 53° 7′ N, 4° 16′ W, which in turn is 1¾ miles due S of Caernarvon.

great speed. I should estimate its length at approximately six feet. Altitude 500 ft and travelling at about 500 miles per hour. The whole process from 1 to 8 seconds. Colour would be an exceedingly bright silver.

The following morning I reiterated my experience to my friends at breakfast in what is known as the Peoples' Cafe. I told them that as a rule I was never frightened or timid of nightfall but that in the very early hours of the morning I had seen something that had positively scared me. All sorts of visions crossed my mind at the time. At first I stood perplexed wondering if this could be the Second Advent of Our Saviour, for I had never seen anything like it, it was so spontaneous. Believe me, when I tell you I was glad to see it pass, and vanish into space once more, for I felt it might crash into the earth at any moment."

From a letter from Miss Janet Wilson, S.R.N., C.M.B., Penmaenmawr, Caernarvon, North Wales:—

"I was awake on the morning of the display—my room was suddenly lit up to such an extent that I could have read headlines of a paper. I hurried to the window and saw a most beautiful sight. Flying across was a blue luminous body partially bulbous and partially elongated, but a most lovely blue colour. The whole spectacle did not occupy more than about 45 seconds. Very shortly after it had gone, I heard a slight distant explosion. I looked for a considerable time, but nothing further occurred. The clock struck 3 (a.m.) shortly afterwards, so I estimated that the display would take place approx: 2.45 a.m. [B.S.T.]*

I may state that my bungalow overlooks the Conway Estuary, almost opposite Puffin Island. I have not yet met anyone who saw it, I have enquired widely. I consider myself fortunate to have seen it, a most magnificent sight."

From a letter from Miss Vera C. Garrood, Prestbury, Cheshire:—

"I wonder whether it may be of any small interest to you to know that I saw the meteorite which fell in Wales, at what may have been only a few moments before it struck the earth. The light from it was so bright, that it shone through my bedroom curtains. On going to the window, I was surprised to see what appeared to be a disc of brilliant light about the size of a saucer, followed by a trail of sparks, drifting earthwards across the sky. I say 'drifting', because it gave the illusion of not moving faster than a plane appears to be travelling at night. I did in fact wonder at first whether it was a plane in flames and after its disappearance, waited somewhat apprehensively for any sound of a crash or explosion. As there was only complete silence, I was left guessing, until I read the news a day or so later. It fell at 2.45 a.m. [B.S.T.]*

I read that you are anxious to find pieces similar to the one already found. If I am right in supposing that the 'sparks' were in fact fragments of it, then may I suggest that, by what I saw, they must have fallen many miles away from the meteorite in Wales."

From two letters from Mrs. E. Jackson, Knutsford, Cheshire:—

"My mother, Mrs. Wood, who is 85 years of age saw the meteor about 3 a.m. on Wednesday morning. She was terribly upset with it, her room was lit up and she said the sky seemed to open and a great ball of fire came towards us, with lights falling away from it and a great blue flamed nose.

We thought it was lightning she had seen, until I read in the Daily Mirror this morning of your experience."

"My mother states the meteorite she saw spiralled down from the sky, directly opposite her bedroom window [facing W], and fell behind the trees there. She describes the light from it as going out gradually as though turning off a gas tap. It would appear that it came down between Knutsford and the west of Knutsford."

From a letter from Mr. A. C. Maines, Altrincham, Cheshire, who was a guest in the Prince Llewelyn Hotel at Beddgelert during the night of September 20/21, 1949:—

"I did hear most distinctly a series of dull explosions after which there elapsed a period of complete silence for a few seconds, certainly no more than ten, but I should consider it more correct to judge some five or six—after which there was a noise which I can best describe as being like a light aeroplane, certainly not a high-pitched sound, but resembling a buzzing which grew in intensity as the missile approached. The only noise after this was the shattering of the slates on the roof top."

* British Summer Time: 1 hr later than Greenwich Mean Time.

From enquiries made at Beddgelert* we could ascertain the following facts:—

The manager of the Prince Llewelyn Hotel at Beddgelert, Mr. W. P. Tillotson, was awakened in the early hours of September 21st, 1949 by the barking of his dog—in itself an unusual occurrence. He was for the moment unable to account for the dog's behaviour, but realized after a few seconds that something extraordinary was happening when he heard a series of irregularly spaced bangs which he—being an ex-naval man—says sounded like a naval broadside. The weather had shown no tendency to storminess in the last few days and the night had been clear and fine when he retired to bed, so he was almost sure that the noise was not thunder, but nothing further happened and he went to sleep again.

About midday Mrs. Tillotson entered the upstairs lounge of the hotel, a room directly under part of the roof. She found it covered in plaster dust which had obviously been released from a jagged hole in the ceiling. Lying on the floor, not directly beneath the hole but almost three feet away, was a lump of dark stone. This was undoubtedly the cause of the damage as, although covered with dust itself, there remained stuck to it a small piece of yellow plaster which corresponded to an abrasion in the wall below the ceiling. Evidently the missile had penetrated the roof emerging at an angle to the vertical, and had hit the wall before coming to rest on the floor. The floor itself was only slightly damaged; a board was cracked across but the wood was old and not in good condition, and the manager expressed the opinion that an equal amount of damage could easily have been done by a man striking his heel hard on the spot.

Further investigations showed that the stone had indeed come through the roof, making a neat round hole in four overlapping thicknesses of slate (about 17 mm), shattering the underlying lath (about 2·5 cm × 5 cm in section), making a tiny dent in the bottom edge of an H-section iron girder, and lastly breaking through the plaster ceiling into the room below. The origin of the stone was a mystery to Mr. Tillotson who made an attempt to cut it on an emery wheel but found it too hard; he did not connect it with the noise he had heard during the night. However, the stone was recognized that evening by an old miner in the bar of the hotel, who remembered going to a museum many years before and having seen specimens of meteorites there.

We attempted to determine the direction of flight of the stone, and alignment of the holes in separate layers of the roof indicated that it fell almost vertically, with a slight inclination to E., or E.N.E. No evidence was found of the stone's having rebounded from the rock, facing S.S.W., immediately behind the hotel; this, however, was thickly overgrown and, in places, inaccessible.

As minor pieces of information the following may be mentioned:—

A shepherd had been out on the hills during the night tending a sick animal and had been going home, walking away from Beddgelert, when he became aware of a light in the sky behind him to the north-east. He turned round but the light had vanished; after three or four seconds he heard a few loud reports from the direction of the village, about a mile away, but nothing more happened.

An old man, living about 4 miles south-east of Beddgelert was awakened at the time. He saw the sky illuminated for an instant and heard the startling sounds, but he did not see the luminous body and could not give the time exactly.

Further reports about a luminous body floating through the heavens shortly before 3 a.m. in the direction of Beddgelert came from Abersoch, Knutsford, Criccieth, Caernarvon and Grange-over-Sands, without, however, giving any precise details. They all agree in describing the meteor as a brilliant white or blue-white disc. The Grange-over-Sands observer believed that the meteor broke up and a portion which became non-luminous may have fallen in Morecambe Bay.

III. The Ownership of the Meteorite

The Prince Llewelyn Hotel in which the manager's wife found the meteorite a few hours after its fall belongs to a company. The law about the ownership of meteorites varies in different countries. In the U.S.A. there are three court decisions that a meteorite belongs to the land on which it had fallen and is, therefore, the property of the landowner [2]. These decisions have been criticized as unfair to the finders of meteorites [3]. In India they belong to the Government, in Scotland they rank as treasure-trove and as such belong to the Crown. In England the law is uncertain. It would require a court ruling on the subject of ownership, but there has been no

* The Welsh name Beddgelert (pronounced Bethgelert) means " Grave of Gelert ", but the widely known and touching story of Llewelyn's hound is a recent invention with no root in local tradition [1].

litigation in any of the previous eight cases of meteorites which had fallen on English territory (1795 Wold Cottage, 1830 Launton, 1835 Aldsworth, 1876 Rowton, 1881 Middlesbrough, 1914 Appley Bridge, 1923 Ashdon, 1931 Pontlyfni). The matter was always settled privately.

We were anxious to acquire the meteorite, or at least part of it, for scientific investigations. Since the company who own the hotel made no claim beyond expressing the wish to obtain a plaster cast for permanent display in the hotel lounge, we had no hesitation in considering the only other possible claimant, the finder Mrs. Tillotson, as the lawful owner of the meteorite. (We wish here to express to her our gratitude for permitting us to take it immediately to Durham, before the purchase was concluded.) As the British Museum too desired to acquire a part of the meteorite it was arranged that it should be divided equally between Durham University and the British Museum, each of them paying half of its price.* The cutting was done in the Museum by Dr. M. H. Hey, using a thin, soft iron disc charged with diamond dust; it proceeded very smoothly and took not more than 1 hr and 20 mins, only 8 g being lost in the cutting. The original weight of the meteorite was 794 g. A small slice (15·5 g) was given to the National Museum of Wales and a small polished slice (10 g) was returned to Mrs. Tillotson; 377·5 g have been incorporated in the Natural History collections of the British Museum (B.M. 1949, 259). The remainder was returned to the Londonderry Laboratory for Radiochemistry at Durham and has partly been used up for analyses.

Before the meteorite was cut, a mould and several casts from it were made at the British Museum.

IV. Search for a β–Activity of the Freshly Fallen Meteorite

Before entering the earth's atmosphere a meteorite is exposed to the full force of the cosmic radiation; it is to be assumed that under its impact a certain number of atoms in the meteorite will be disintegrated, with the production of some radioactive nuclides. A rough calculation shows that any radioactivity thus produced can only be very feeble, but it did seem worth testing a meteorite shortly after its fall to find whether it displayed a measurable activity additional to that due to its uranium and thorium content.

As we had the chance of bringing the Beddgelert meteorite to Durham a few days after its fall we examined it immediately for a possible β–activity which is much more likely to be produced by cosmic rays than an α–activity. The first measurements were made with a β–ray Geiger counter on October 2nd, *i.e.*, 11 days after the fall of the meteorite, with the following results:—

Background 14·2, 13·6 counts per min (measured the previous day).

Meteorite 14·2, 13·6, 14·5 counts per min.

On October 3rd we measured under the same counter a piece of magnetite of similar size and shape which gave 14·2, 14·5, 14·2, 13·8 counts per min.

On October 4th we repeated the meteorite measurements with the greatest possible precision.

Background	$12{\cdot}3 \pm 0{\cdot}5$	counts per min
Meteorite	$13{\cdot}7 \pm 0{\cdot}3$	,, ,, ,,
	$13{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5$	,, ,, ,,
Background	$13{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5$	,, ,, ,,

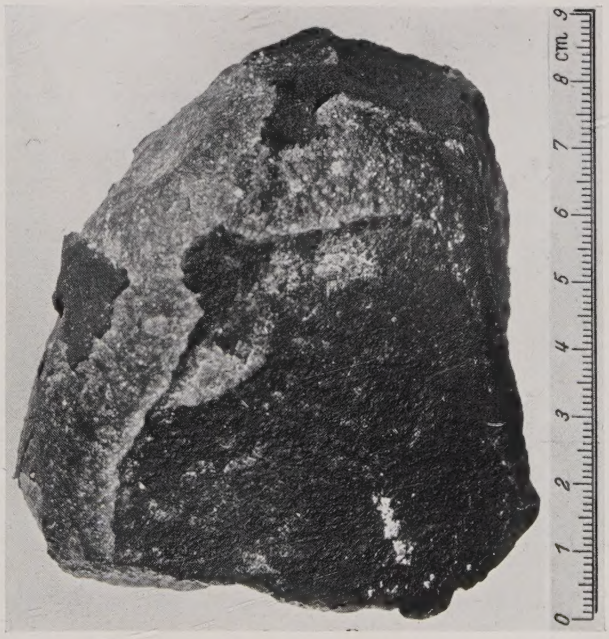
The figures show that 11 and 13 days after its fall we were not able to detect any measurable β–activity of the Beddgelert meteorite.

It seems unavoidable to add here a word of criticism of a paper on *The*

* We are indebted to the Durham Colleges Research Fund Committee for granting us the necessary sum.

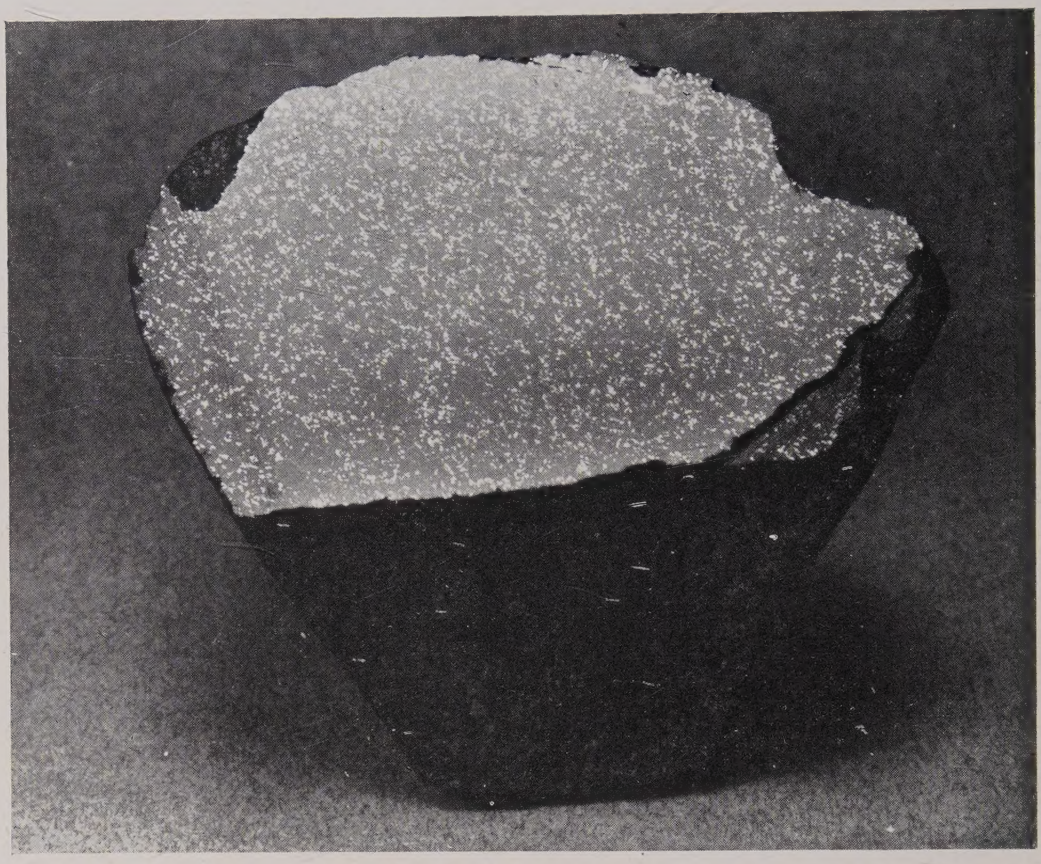
Effect of Cosmic Rays on Meteorites which appeared a few months ago in the Contributions of the Meteoritical Society [4]. The authoress claims to have proved that some meteorites produce " stars " in photographic plates placed close to them which she considers to be due to the cosmic radiation to which the meteorites had been exposed before their fall. It is difficult to follow her reasoning but it seems that she confuses the effect of cosmic rays on meteorites with any impression the meteorites may later make on photographic plates; the radioactive isotopes of iron and sodium that she assumes to have been formed in the meteorite could never be the source of the stars she observed in the plates as these radioelements emit only electrons and not any star-producing particles. Equally wrong is the opinion which she apparently holds that the energy of these radioactive transformations is equal to that of the cosmic rays. We should be sorry if we had erroneously attributed to the authoress such elementary mistakes but her paper does not seem to allow of any other interpretation. The stars she has seen in her plates have certainly nothing to do with the cosmic irradiation of meteorites.

Figs. 1 and 2—Two aspects of the meteorite before cutting. Slightly reduced.



V. General Description of the Meteorite (M. H. Hey)

The only recovered mass of the Beddgelert meteorite is an irregularly shaped mass of 794·05 g original weight, measuring $9 \times 7 \times 6{\cdot}5$ cm overall. A large part of the surface shows a primary crust, sooty black and nearly 1 mm thick, but over considerable areas this has spalled off, probably when the stone penetrated the roof, and has exposed a fresh surface below. (See Figures 1 and 2.) Other areas



Figs. 3 and 4—Meteorite after cutting, with polished surface in two different illuminations. Enlargement 8/5.

Fig. 3—Metallic phase, reflecting light.

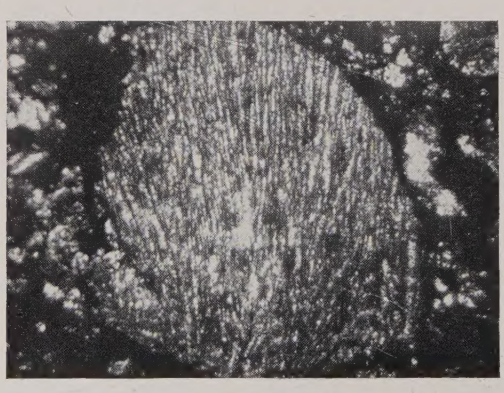


Fig. 9—Radiating enstatite chondrule in transmitted light. Enlargement × 32.

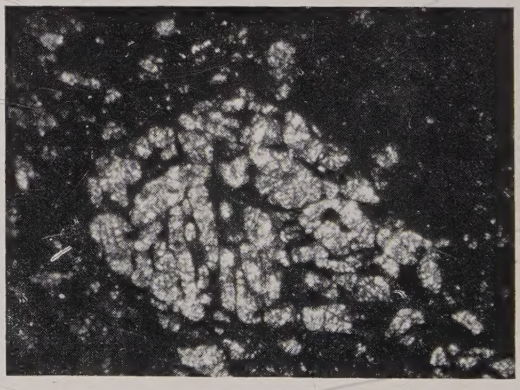


Fig. 10—Porphyritic olivine chondrule in transmitted light. Enlargement × 32.

Fig. 4 Chondrules visible in diffuse light; compare Fig. 3.

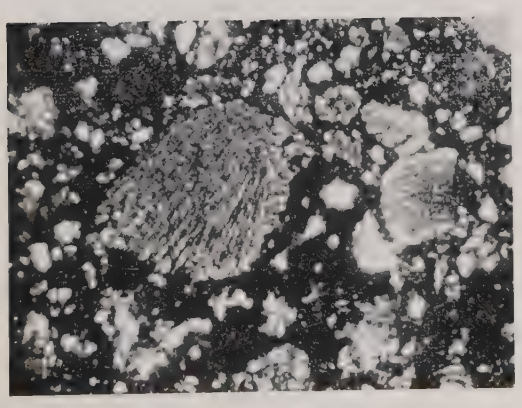


Fig. 11—Enlargement × 32.

Portion of thin section in transmitted light showing two radiating enstatite chondrules, one broken, and smaller olivine chondrules, in an opaque groundmass,

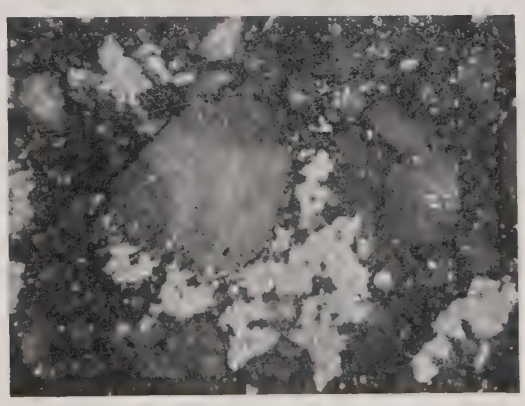


Fig. 12—Enlargement × 32.

The same field as in Fig. 11 in oblique, reflected light to show the distribution of nickel-iron (pale grey).

show secondary crust, also for the most part sooty black, but in one place with a brownish cast, and everywhere much thinner. Over a third of the surface shows no sign of crust; but since the meteorite is very dark-coloured, a tertiary crust or singeing could not be distinguished.

The surfaces covered with primary crust have well-rounded edges, but no flow-lines or signs of orientation can be seen; the areas covered with secondary crust and the uncrusted areas (as distinct from those where the primary crust has spalled off)

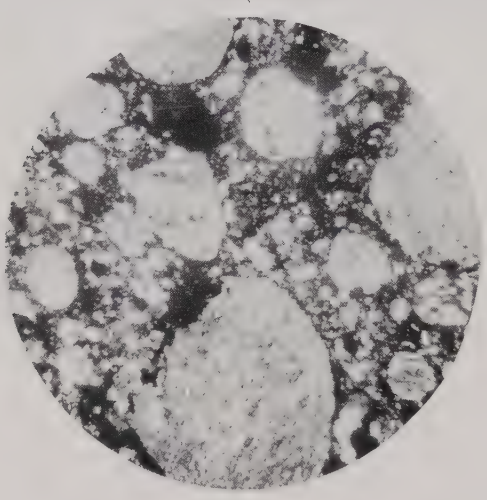


Fig. 5—Enlargement × 17.

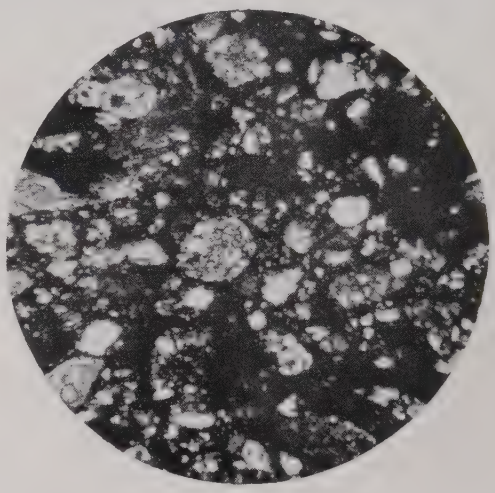


Fig. 6—Enlargement × 30.

Thin sections of the meteorite under the microscope in transmitted light.

Fig. 5 the same as Fig. 7 at a less magnification. Fig. 6 shows many chondrules—chiefly olivine—in a dark groundmass.

are bounded by sharp, angular edges. It is clear that the mass broke up at least once quite late in its flight, and other fragments must have fallen, but the district unfortunately is one in which dark rocks abound, and the other fragments are not likely to be found.

On a cut surface, the metallic phase is prominent under suitable lighting, while in other lights the numerous chondrules are the most noticeable feature. (See Figures 3 and 4.) The chondrules range in colour from a very light grey to a dark blue-grey, and in size from 0·5 mm to 3 mm. Some of the largest chondrules are compound; themselves quite clearly demarcated chondrules, they include numerous smaller chondrules, grains of nickel-iron, and groundmass. Most of the chondrules are spherical, but a few are ellipsoidal or oval. On breaking a slice, fractures run across both matrix and chondrules, and the meteorite is therefore to be classed as a black crystalline chondrite.

VI. Microscopic Examination of Thin Sections (W. Campbell Smith)

The chondrules are of many kinds. (See Figures 5 to 12.) Chondrules of enstatite (or bronzite; no chemical analysis has yet been made) are frequent, many with the well-known eccentric radiating structure; some are broken, others embayed by or including opaque material, in part metallic in lustre and in part apparently glass. Polysomatic olivine chondrules in great variety are very common; some are nearly monosomatic, that is, composed of a single crystal, and these are bordered by a rim

of small crystals. Mixed chondrules of olivine and enstatite are quite common; and one shows what appears to be a distinct chondrule of enstatite embedded within a polysomatic olivine chondrule.

Plagioclase was only identified in two chondrules. Many chondrules have opaque inclusions, some of which have a metallic lustre and seem to be nickel-iron, though some may be troilite.

This wide variety of relatively light-coloured chondrules is set in an abundant, much darker matrix, bringing the meteorite into the class of black chondrites. The matrix is composed partly of clear crystal fragments and fragments of all the above kinds of chondrules and partly of opaque material. The opaque material includes

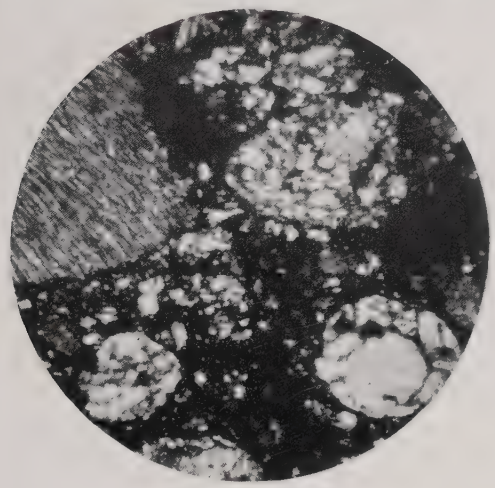


Fig. 7—Enlargement ×30.

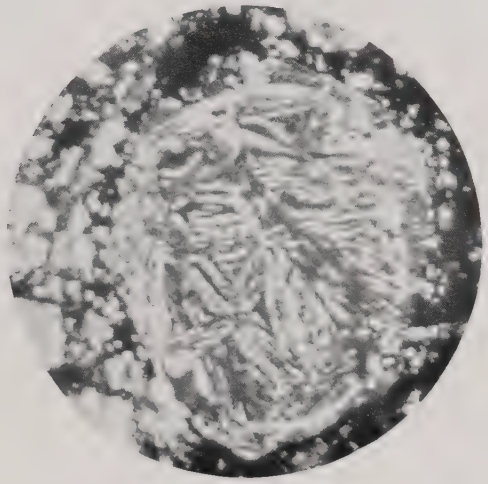


Fig. 8—Enlargement ×35.

Thin sections of the meteorite under the microscope in transmitted light.

Fig. 7 shows part of a radiating chondrule of enstatite and several chondrules of olivine in an opaque groundmass. Part of the latter is nickel-iron (not distinguishable in the figure).

Fig. 8 shows a large chondrule composed of intercrossing bars of olivine with dark glass in between the bars; part of a circular rim of clear olivine is shown in the north-east quadrant; the black patches just outside the chondrule in the south-west quadrant are nickel-iron.

metallic nickel-iron and troilite, metal predominating, together amounting to 15% of the meteorite by volume as determined by micrometric measurement of two slides. Most, perhaps all, of the metallic grains are rimmed by opaque material, slightly translucent and very deep brown in very thin layers, but quite opaque in the ordinary thin section; this is tentatively referred to as glass, and also forms the medium in which the fragments of chondrules and crystals are embedded.

The density of the meteorite was determined as 3·64. The micrometric data are not yet sufficient to compare this with a computed value.

The chondrules in Beddgelert resemble very closely those in Suwahib [5], and the two meteorites are very much alike except that in Suwahib the chondrules are packed more closely together and their matrix is mostly opaque glassy material without the great abundance of comminuted chondrules seen in Beddgelert. Cronstad is also rather similar, but does not show such a rich development of well-defined spherical chondrules, nor the deep black glass.

VII. Chemical Composition of the Meteorite

As mentioned in Section V the metallic phase is so abundant that under suitable lighting it can be made very obvious (see Figure 3). The meteorite is also strongly attracted by a magnet. We have separated the metallic and stony phases by two different chemical methods:

(*a*) By fusing the pulverized meteorite with KOH, leaching with water, and centrifuging.

(*b*) By vigorously stirring the pulverized meteorite with iodine solution for six hours. The solution was made up in the following proportions: 30 g iodine, 25 g potassium iodide, 120 ml of water. This method was used by Taylor-Austin in work on non-metallic inclusions in steel ingots [6]. After the treatment the iodine-soluble portion was taken to be the metallic phase; the iodine-insoluble portion which was centrifuged off and washed with potassium iodide solution till iodine-free was taken to be the silicate phase.

According to method (*a*) the Beddgelert stone contains 18% of free metal; almost the same figure (17·5%) was found by a mechanical and magnetic separation method.

We have not yet attempted a complete chemical analysis of the meteorite but conclusions as to its composition can be drawn from an investigation with a *Hilger* Large Automatic Quartz Spectrograph (*Littrow Type*).* For the range of 2800–4600 Å an *Ilford* Zenith plate was used under the following conditions: slit width 0·015 mm; *Hartmann* diaphragm; copper and graphite electrodes; air gap 3 mm; current 4 amp; exposure time 30 sec. For the range 2200–2800 Å a *Kodak* B 10 plate was used and the current increased to 7 amp, the other conditions remaining the same.

The analyses were carried out separately on a fragment from the interior of the meteorite, without any preliminary treatment, and on metallic nodules separated from the same fragment by KOH fusion, leaching, *etc.* The results are given in Table 1.

Table 1

	Fragment (untreated)	*Metallic Nodules*
Major constituents	Fe, Si, Mg	Fe, Ni
Minor constituents	Ca, Al, Ni Cr, Mn, Na	Si
Heavy Traces	Cu	Cu, Mg, Ca
Traces	Ti, V, Co	Cr, Co, Mn, Al, Na
Slight Traces	Ba	

It will be noted that Ti, V and Ba are present only in the untreated fragment. Elements sought but not detected were:—

As, Ag, Au, B, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, Mo, Nb, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sr, Ta, Th†, Tl, U†, W, Zn, Zr.

* We have to thank the Consett Iron Company (Consett, County Durham) for permission to use their spectrographic equipment.

† U and Th were detected by radioactive methods; see Section VIII.

No characteristic rare-earth absorption bands could be seen on examining Beddgelert solutions with a spectroscope.

The next table gives a rough quantitative estimate of some of the constituents of the untreated fragment, based on comparison with Fe reference lines.

Table 2

	Semi-quantitative estimate
Si and Mg	15% each
Ca, Al and Ni	1·0 to 1·5% each
Cr and Mn	0·5% each
Ti	0·07%
V	0·015%
Co not more than	0·05%

VIII. Radiochemical Composition of the Meteorite

In a number of publications between 1928 and 1942 attempts have been described to find the geological age of iron meteorites by a determination of their uranium, thorium and helium content [7]. Iron meteorites were chosen because in them the helium is safely occluded, while from most stone meteorites it tends to escape, the easier the higher the temperature. Even stone meteorities, however, are likely to retain practically the whole helium produced by the radioactive decay of uranium and thorium if they are of a dense and hard structure and their temperature has always been low. These conditions are fulfilled in the Beddgelert stone which is very hard—it cuts glass easily—and of which we know definitely that after its fall its temperature was never raised; as is well known the heating of a meteorite during its flight through the terrestrial atmosphere is confined to the crust. We decided, therefore, to apply our methods for radioactive age determination to this stone meteorite; it promised to be specially illuminating as its high iron content provides the possibility of dealing with the metal and stone phases separately.

Before describing our procedure and results it may not be superfluous to state that we do not share the views expressed by C. A. Bauer [8] about the helium content of meteorites. It is now known that α–particles are found amongst the products of atomic disruption caused by cosmic rays, and as meteorites have during some time been exposed to cosmic radiation in space, it is certainly necessary in radioactive age determinations of meteorites to make allowance for this addition to their helium content. So far we agree completely with Bauer, but his attempts to calculate this fraction seem to us based on untenable assumptions. We hope to discuss this question thoroughly in a paper which is in preparation; for the present it may suffice to say that we believe that Bauer's grouping of meteorites according to their present museum size is of questionable value in such deliberations; that we see no reason for his belief that small and big meteorites during their flight through the atmosphere lose the same percentage of their mass and that we doubt whether the mass-helium content diagrams drawn by him have much physical significance; we are sure that the small difference in the helium content we found between two points of an iron meteorite (Bethany) could only be used for his far reaching conclusions if it had been proved that the uranium and thorium content is absolutely uniform in every piece of an iron meteorite—which it is not—and according to our experiments there is no indication at all for the enrichment of helium near the crust, which he

expects. For these reasons Bauer's conclusions that the main helium content of meteorites is due to cosmic radiation is, in our opinion, unlikely; we still believe that our figures are indicative of the geological age of meteorites [9].

The principle of our method of helium determination is already well known; some of the latest technical improvements have been described in a recent paper [10], where references to earlier publications are given.

In the present work the helium has been extracted from the stone phase by fusion with KOH in vacuum, and—after crushing, sieving and magnetic separation—from the iron phase by solution in sulphuric acid. The further treatment hardly differs from that used for the helium determination in stratosphere samples [10]. As to the uranium and thorium analyses, the techniques last described briefly [7] have been considerably modified by the introduction of electronic counting methods in place of photographic recording; but as we intend to describe our apparatus in detail in the paper in preparation, we will here only quote our results.

Table 3 gives the uranium, thorium and helium values for both of the phases separately.

Table 3

	He $\times 10^6$ cm^3/g	U $\times 10^8$ g/g	Th $\times 10^8$ g/g
Metal phase	2·8	9·1±1	8·5±4·9
Silicate phase	30	10·8±2·7	39 ±8

The values given in the table are the weighted means of several determinations. For the uranium and thorium analyses, quantities of the order of 20 g of meteorite were used, but for most the helium analyses less than tenths of a gram; it is not surprising, therefore, that variations found in the helium analyses averaged out in the uranium and thorium figures. For an age calculation it will be necessary to determine helium, uranium, and thorium in one and the same sample; only as preliminary figures we can state that and the silicate phase seems to have solidified more than 1000 million years ago, the iron-phase about 200 million years ago.

Photographs 1, 3 and 4, by D. Hall, Londonderry Laboratory for Radiochemistry, Durham; the others by D. L. Williams, British Museum (Natural History), London.

References

[1] Carr, H. R. C. and Lister, G. A.; The Mountains of Snowdonia, p. 18. London: 1948. [2] Carpenter, R. R.; Pop. Astron. 1945 **53** 186 238. [3] Nininger, H. H.; Pop. Astron. 1950 **58** 267. [4] Stücklin, H.; Pop. Astron. 1950 **58** 186. [5] Campbell Smith, W.; Min. Mag. 1932 **23** 43. [6] Taylor-Austin, W.; 8th Report of the Committee on the Heterogeneity of Steel Ingots. Iron and Steel Institute 1938. [7] Arrol, W. J., Jacobi, R. B. and Paneth, F. A.; Nature 1942 **149** 235. [8] Bauer, C. A.; Phys. Rev. 1947 **72** 354 and 1948 **74** 225, 501. [9] Paneth, F. A.; Nature 1950 **165** 454. [10] Chackett, K. F., Paneth, F. A. and Wilson, E. J.; J. Atmosph. Terr. Phys. 1950 **1** 49.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 15 to 21. Butterworth-Springer, London

Carbon and nitrogen in subaquatic sediments

Gustaf Arrhenius

Kagghamra, Grödinge, Sweden

(*Received 1 September 1949*)

ABSTRACT

The statistical relationship between carbon and nitrogen concentration in subaquatic humus is analysed and found to be linear logarithmic. Deviations from the mean equation within the different groups of analyses are discussed.

Extensive studies of organic matter in marine sediments have been carried out especially by Trask and Waksman. In a series of publications beginning in 1927 Trask has contributed to the knowledge of the distribution and composition of humus in recent marine sediments from a geological point of view. Waksman treated the related problems from a microbiological point of view and further investigated the regional and stratigraphical distribution. The work of Trask and Waksman induced several petrographers to carry out similar investigations in different environments of sedimentation. Samples from the Baltic were investigated by Gripenberg [2] and some from the Arabian Sea by Wiseman and Bennett [8]. Special attention was given to the ratio carbon : nitrogen which at an early stage was assumed to be approximately constant in all marine sediments in decomposition equilibrium. The variations, however, became more apparent with each new investigation published. The deviations from the mean value were explained as caused by differences in the origin of the organic matter. Gripenberg, *e.g.* ascribes the high ratio C : N of the Baltic sediments to the influence of terrestrial humus carried into the sea, dissolved or suspended in river water.

In connection with a petrographic investigation of the varve characteristics of glacial clay the author [1] found the ratio C : N to be astonishingly low in the winter layers of the yearly varves. A compilation of the existing information (ibidem) showed that in shelf sediments the ratio C : N attains values between 4·3 and 12·7 and if lake sediments are included the maximum value rises to 29. The reason why the quotient in the glacial clay should be so low was not clearly understood at the time, nor was any relationship known explaining the widely different C : N ratios in different environments of sedimentation.

Recently Mohamed [4] investigated the distribution of organic matter in sediments from the northern Red Sea. The ratio C : N is found to be low, the mean being 5·2 and the extremes 2·0 and 8·2. The highest values are found in the Gulf of Suez where the sediment is comparatively rich in organic matter. Mohamed points to the similarity between the C : N ratios of sediments from the open region of the Red Sea and that of mixed plankton. He suggests that the C : N ratio in pelagic sediments reflects the proportion of carbon to nitrogen in living plankton.

The general tendency in all investigations hitherto published has thus been to ascribe the regional variations in the ratio C : N to differences in the sources of organic matter. However, the present author was struck by the similarity between the

values for the Red Sea sediments and those for the Swedish glacial clay. A property which is common to both is the low content of organic matter. High ratios on the other hand are characteristic of sapropels, where the concentration of organic matter is high. An investigation of the carbon concentration as a function of the nitrogen concentration was therefore undertaken. For this purpose the values of Trask [6], Waksman [7], Gripenberg [2] and Mohamed [4] were used for marine humus and those of Arrhenius [1] for glacial clay. Unpublished analyses of recent Swedish gyttja were kindly put at my disposal by Dr. P. Geijer, Director of the Geological Survey of Sweden. The values of Wiseman and Bennett [8] are treated separately. Thus 417 pairs of values were obtained which have been plotted in the diagram (Figure 1). Here the ordinates are the logarithms of the carbon concentrations and the abscissæ represent the logarithms of the corresponding nitrogen concentrations. It is obvious that there exists between the two variables a logarithmic linear, or approximately linear functional relationship. Thus

$$\log C = b \times \log N + \log a \quad \text{or} \quad C = a \times N^b$$

where C = concentration of carbon, N = concentration of nitrogen in the sediment and a and b are constants. The method of least squares gives for b the value 1·26 and for a 46·8 ($\log a = 1{\cdot}67$). Thus, as a matter of fact the carbon : nitrogen ratio does not seem to be statistically constant but to increase with increasing concentration of humus in the sediment. This phenomenon is probably due to equilibria created by micro-organisms during their decomposition of the organic matter. Waksman [7] has shown that fresh organic matter attacked by bacteria will first lose more nitrogen than carbon until a more or less definite equilibrium ratio is attained. The present results indicate that the decomposition conditions are influenced also by the dilution of organic matter with mineral matter in such a way that a high dilution will favour a preservation of the organic matter in its nitrogen rich state.

For comparison: carbon ratios for nitrogen in Swedish oil shales have been plotted in Figure 3 (values from Holmberg [3]), in coal (values from Moore [5]) in Figure 2 and in both groups generalized in Figure 1. These figures illustrate the fact that the geological ageing of subaquatic humus affects the nitrogen content in a higher degree than the carbon content.

The same effect is clearly shown also in Trask's material. The sign x in Figure 5 indicates Trask's values for ancient sediments which are all distributed to the left of the mean line for recent sediments.

The distribution of values for peat (Figures 4 and 1) is original and not yet influenced by the time factor. High C : N ratios are characteristic especially of Sphagnum-peat, where bacterial action is insignificant, owing to the relatively high hydrogen ion concentration (Arrhenius [1] p. 64).

If the values plotted in Figure 1 are separated into groups, corresponding to different authors and different environments of sedimentation (Figures 2–5) the fact is revealed that these separate groups show other trends than does the mean line for all values together. The values of the constants $\log a$ and b are shown in Table 1.

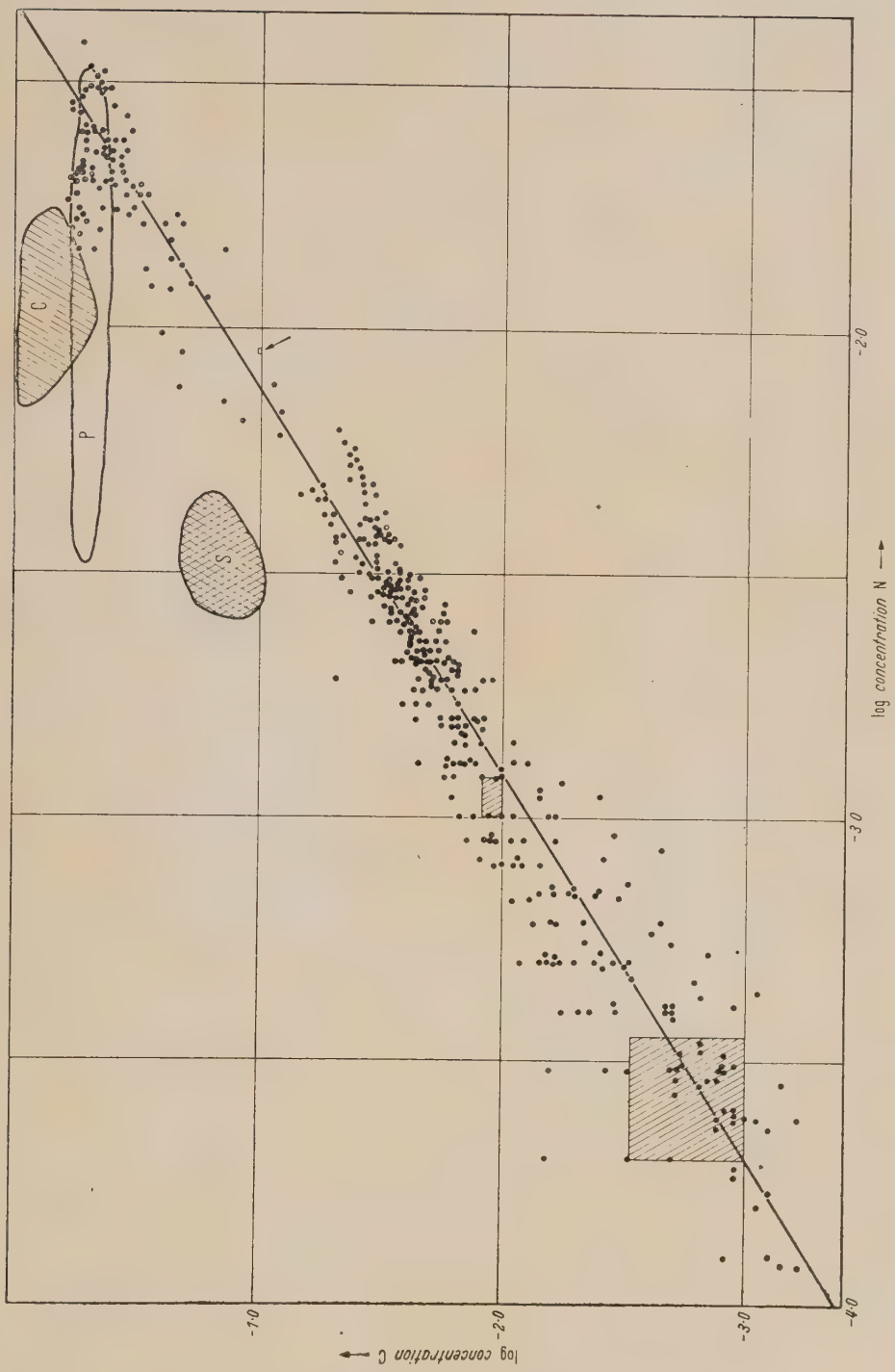


Fig. 1—(for caption see page 21).

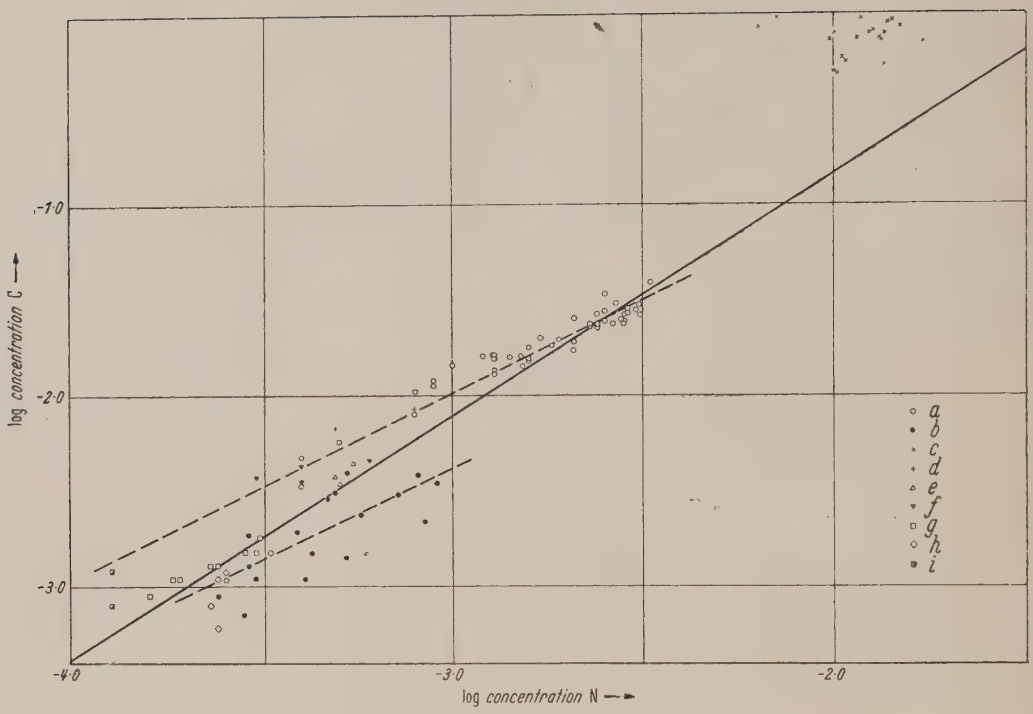


Fig. 2—(for caption see page 21).

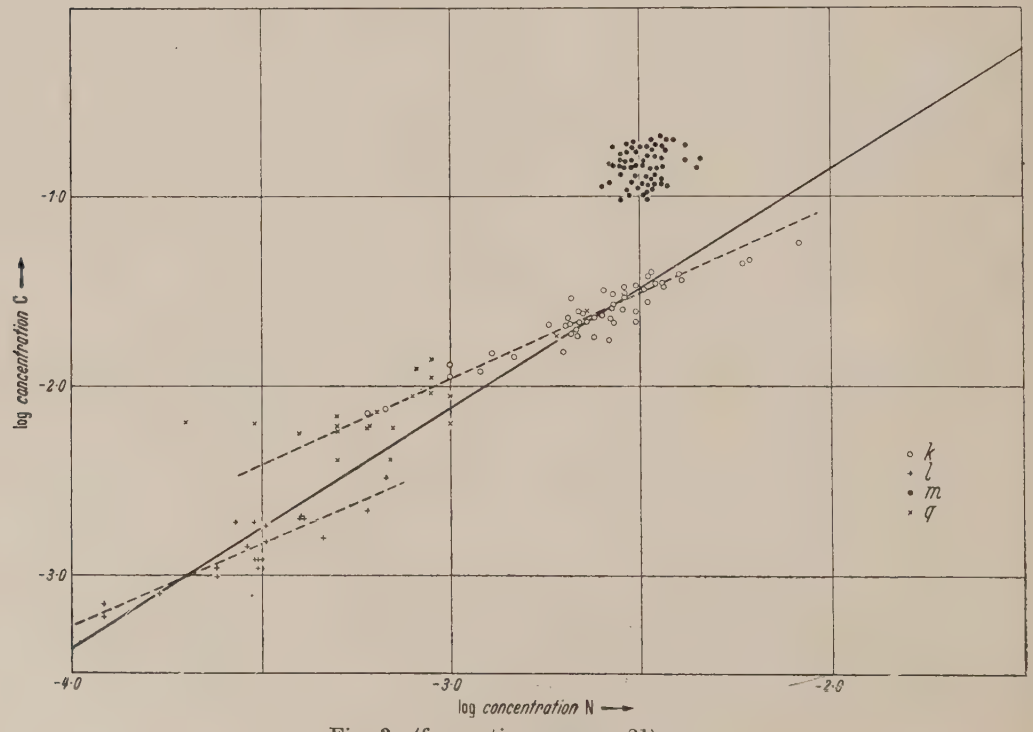


Fig. 3—(for caption see page 21).

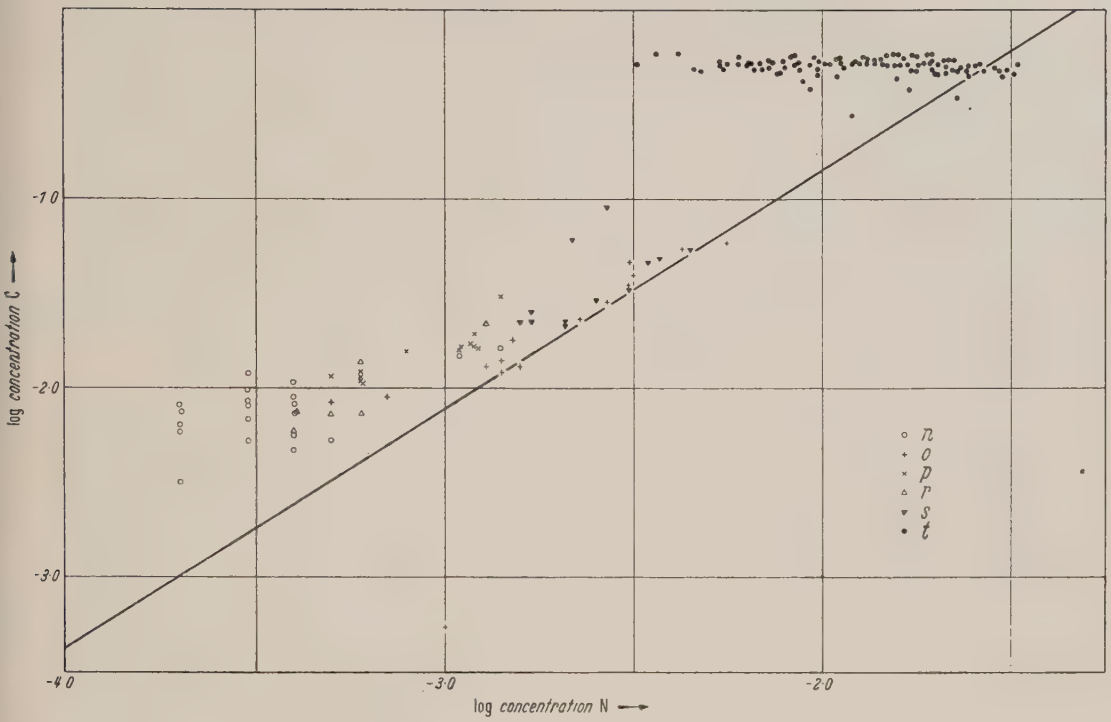


Fig. 4—(for caption see page 21).

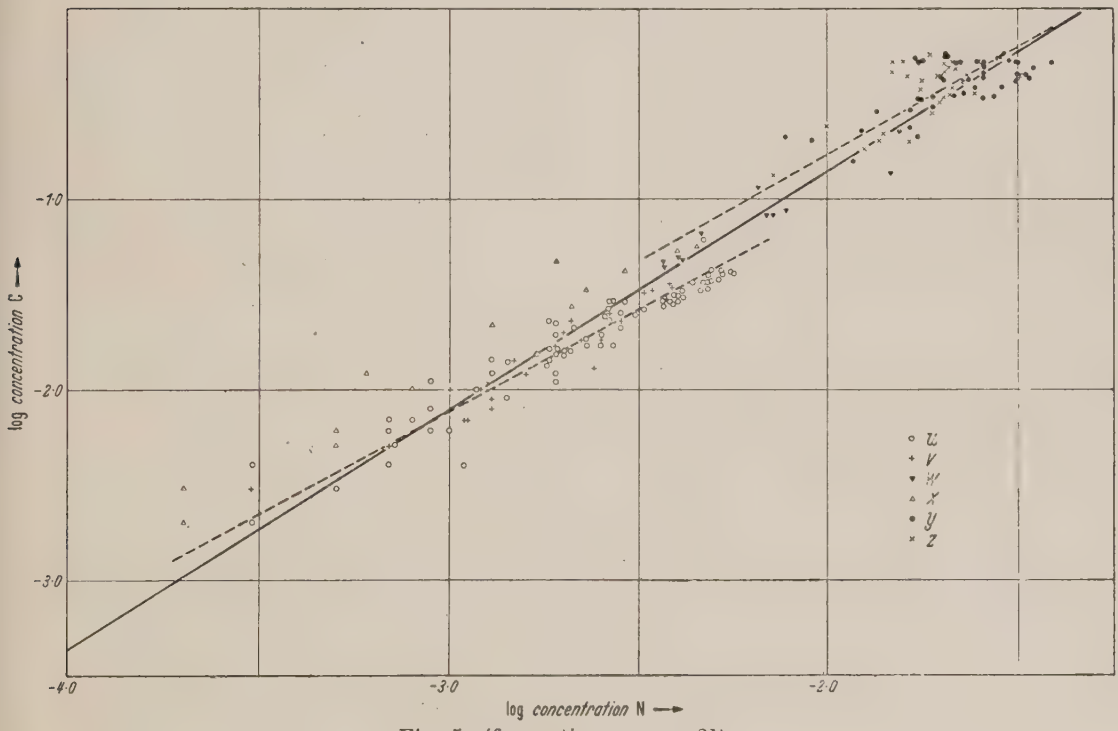


Fig. 5—(for caption see page 21)

Table 1

Group	*b*	log *a*	*Number of co-ordinate pairs*
Arrhenius	0·86	0·18	20
Gripenberg	0·89	0·69	82
Mohamed	0·93	0·41	38
Waksman	0·96	0·89	60
Trask (past sediments excluded)	1·07	1·10	117 (105)
Swedish lake sediments	1·12	1·48	100
All values	1·26	1·67	417 (405)
Wiseman and Bennett	0·69	0·24	68

In the cases of ARRHENIUS and MOHAMED the deviations might be explained by the systematic errors of analysis having a comparatively great influence at the lower sensitivity limit of the analytical methods used. In Figure 1 the sides of the lined quadrangles correspond to general estimations of the error of analysis. The smallest quadrangle is indicated by an arrow.

GRIPENBERG'S material divides into two groups (GRIPENBERG [2] p. 130), one comprising post glacial sediments, rich in organic matter, the other consisting of organically poor, glacial sediments. Both groups arrange themselves fairly well along a straight line, which, like the mean curves for ARRHENIUS' and MOHAMED'S analyses have a slope of considerably less than 1. This means that in these particular materials the ratio C:N decreases with increasing concentration of organic matter, a behaviour which is the inverse of that shown by TRASK'S samples and by the Swedish lake sediments. For WAKSMAN'S material the slope is nearly 1. These features may perhaps be explained through specific conditions regulating the decomposition of organic matter in each environment of sedimentation, or less probably, through the influence of more or less considerable systematic analytical errors in all groups. More data should permit more definite conclusions regarding the deviations to be reached.

The values of WISEMAN and BENNETT (Figure 4) show a distribution quite unlike that of other authors. The points seem to group themselves around a curve asymptotically approaching the general mean line. It is difficult to tell at the moment, if this is due to special conditions governing the distribution of carbon and nitrogen in deep sea deposits or to a systematic analytical error. Data for deep sea sediments are scanty, but those known to the present author (WAKSMAN [7], Atlantic Ocean) Figure 2, sign *f*, do not show the same tendency as WISEMAN and BENNETT'S from the Indian Ocean. WISEMAN and BENNETT considered the content of organic carbon to be the difference between total carbon developed by wet combustion and carbonate carbon developed by treating the sample with phosphoric acid. Using this method the present author observed that calcium carbonate decomposes fairly rapidly in cold diluted phosphoric acid, whereas the decomposition of dolomite requires heating and takes place relatively slowly. Perhaps one possibility to explain the peculiarities of WISEMAN and BENNETT'S distribution might be that the analytical values include both humus carbon and partial or total dolomite carbon. This is however only a guess*. It is to be hoped that additional analyses of carbon and nitrogen in deep sea deposits will throw light upon this question.

* Dr. WISEMAN refers in a personal communication to analysis details which make this explanation less probable.

Summary

The carbon concentrations of the material investigated range from 0·06–60%. The statistical relationship between carbon and nitrogen concentrations is approximately defined through the equation $C = 46{\cdot}8 \times N^{1{\cdot}26}$. If different authors' materials are treated separately, fairly wide deviations from this equation are found. It is suggested that they are caused either by systematic analytical errors or by specific conditions in different environments of sedimentation.

The general relationship found is thought to be due to the quantitative influence of dilution with mineral matter upon the decomposition equilibrium brought about by micro-organisms, chiefly bacteria, in subaquatic humus.

References

[1] Arrhenius, G.; SGU Ser C 1947 No. 486. [2] Gripenberg, S.; Fennia 1934 **60** No. 3. [3] Holmberg, B.; Ingeniörsvetenskapsakad handl No. 101 1930. [4] Mohamed, A. F.; Amer. J. Sci. 1949 **247** 116. [5] Moore, E. S.; Coal. New York: Wiley & Sons 1940. [6] Trask, P. D.; Origin and Environment of source sediments of petroleum. Houston, Texas: Gulf Publishing Co. 1932. [7] Waksman, S. A.; Soil Sci. 1933 **36** 125. [8] Wiseman, J. H. D. and Bennett, H.; John Murray Exp. 1933–34, Sci. Reports Vol. **III** No. 4, 1940.

Figure Captions

Fig. 1—Carbon ratios for nitrogen, values from Arrhenius [1], Gripenberg [2] and Mohamed [4]. The straight line represents the equation $C = 46{\cdot}8 \cdot N^{1{\cdot}26}$. Lined quadrangles indicate the estimated analytical mean error, the smallest quadrangle at (— 2·05; — 1) is indicated by an arrow. *S* is the distribution area of the oil shale analyses shown in Figure 3, *P* of the peat analyses in Figure 4 and *C* of the coal analyses in Figure 2.

Fig. 2—Values from Mohamed [4], Waksman [7] and Moore [5]. *b* Red Sea, *S* of Gulf of Suez, *e* Gulf of Suez, *g* Red Sea proper, *h* Gulf of Aqaba (Mohamed). *a* North American East Coast, *d* North of Spitzbergen, *f* deep sea sediment, Bermudas area, *i* Georges Bank (Waksman). *c* coal. Leftmost point anthracit, rightmost dysodil, lowermost dopplerit (Moore). Full line corresponds to the general equation, broken lines to the means calculated for Waksman's resp. Mohamed's analyses.

Fig. 3—Values from Arrhenius [1], Gripenberg [2] and Holmberg [3]. *k* postglacial sediments of the North Baltic and adjoining seas, *q* glacial sediments from the same area (Gripenberg). *l* glacial clay from the Uppsala region. Poorest samples from summer part of year varve –783 D.G. richest sample from winter layer of the same varve (Arrhenius). *m* Swedish oil shales (Holmberg). Full line corresponds to the general equation, broken lines to the means, calculated from Arrhenius' and Gripenberg's analyses respectively.

Fig. 4—Values from Wiseman and Bennett [8] and the Geological Survey of Sweden (unpublished). *n* Indian Ocean, *o* Gulf of Oman and adjacent area, *p* East African coast, *r* Arabian Sea, *s* Red Sea and Gulf of Aden (Wiseman and Bennett), *t* Swedish peat (Geol. Survey of Sweden). Full line corresponds to the general equation.

Fig. 5—Values from Trask [6] and Geol. Survey of Sweden (unpublished). *u* Channel Islands area, *v* representatives of all types of sediments, *x* past sediments (Trask). *w* kalkgyttja and bleke (calcareous gyttja and fresh water lime), *y* clayey gyttja, detritusgyttja, planktongyttja and unspecified gyttja, *z* dy, *w*, *y* and *z* Swedish lake sediments (Geol. Survey of Sweden). Full line corresponds to the general equation, broken lines to the means calculated for Swedish lake sediment analyses and for Trask's analyses (past sediments excluded).

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 22 to 27. Butterworth-Springer, London

Argonbestimmungen an Kalium-Mineralien
I. Bestimmungen an tertiären Kalisalzen

F. Smits und W. Gentner
Phys. Institut der Universität, Freiburg i.Br.

(*Eingegangen 30. März 1950*)

ABSTRACT

A method is described for the determination of argon in sylvinite of the *Kalibergwerk Buggingen* (Oligocene of the Upper Rhine). The part of argon originating from the radio-active K-capture of potassium could be determined by mass-spectroscopy. According to the currently accepted scheme of potassium disintegration its γ–radiation is connected with the K-capture. Under this assumption and a value of 3·0 γ–quanta per g.K. sec the age of the Buggingen deposit is calculated as 20×10^6 y. The loss of argon found in some layers and its possible causes are discussed. The authors' measurements are compared with those of Aldrich and Nier who had previously found lower values for the number of K-captures.

Nach Messungen von Nier [1], [13] hat Kalium neben den Isotopen K^{39} und K^{41} ein seltenes Isotop mit der Massenzahl 40, dessen Häufigkeit 0·0119% beträgt. Von Smythe und Hemmerdinger [2] wurden die Isotope massenspektrographisch auf β-Strahlen geprüft. Es zeigte sich, dass die schon lange bekannte β-Aktivität dem Isotop K^{40} zuzuordnen ist. Nach der Entdeckung der Radioaktivität unter Einfang eines Elektrons der K-Schale durch Alvarez [3] hatte v. Weizsäcker [4] die Vermutung ausgesprochen, dass K^{40} neben der β-Radioaktivität noch eine Aktivität unter K-Einfang aufweist. Somit würde der β-Zerfall von K^{40} zu Ca^{40} und der K-Zerfall zu A^{40} führen. Der hohe Argongehalt der Luft liesse sich so verstehen. Eine Positronenaktivität, die zu demselben Endkern A^{40} führen würde, konnte nicht gefunden werden [5]. Dagegen wurde erstmalig von Koilhörster eine γ-Strahlung beobachtet [6]. Dem experimentellen Nachweis des K-Zerfalls von K^{40} standen aber erhebliche Schwierigkeiten entgegen, da die entsprechende K-Strahlung sehr weich ist und dazu ausserordentlich geringe Intensität aufweist. Thompson und Rowlands [7] berichten zwar von einem Nachweis der K-Strahlung in der Wilsonkammer. Ihre Intensitätsangaben konnten aber keine hohe Genauigkeit beanspruchen. Bleuler und Gabriel [8] veröffentlichten 1947 Messungen über die K-Strahlung mit Zählrohren. Sie fanden das Verzweigungsverhältnis β:K = 1:1·9. In den folgenden Arbeiten von Suess [9] und Harteck und Suess [10] konnte aber nachgewiesen werden, dass diese hohe Rate des K-Einfangs sicher nicht den wirklichen Verhältnissen entspricht. Bei Argonbestimmungen an Sylvin und Carnallit konnten sie nämlich keine entsprechenden Argonmengen finden und daher nur eine obere Grenze für das Verzweigungsverhältnis von β:K = 1:0·1 angeben. Der erste sichere Nachweis von Argon in Kaliummineralien verschiedenen Alters stammt von Aldrich und Nier [11]. Ihre Ergebnisse werden weiter unten näher diskutiert.

Aus dem Kalium-Argon-Verhältnis lassen sich im Prinzip Altersbestimmungen durchführen, wenn die Zerfallskonstante genügend genau bekannt ist. Neben den direkten Messungen der Zerfallskonstante für den K-Zerfall des Kaliums lässt sich dieser Wert auch durch Argonbestimmung an Mineralien, deren Alter nach der

Uran-Blei-Methode genau bekannt ist, bestimmen. Um die Frage zu klären, in wieweit man die Argonbestimmungen an Kaliummineralien zu Altersbestimmungen einerseits und zur Bestimmung der Zerfallskonstante für den K-Einfang andrerseits heranziehen kann, wurde zunächst mit Messungen an Kalisalzen begonnen.

Versuchsanordnung—Die Bestimmung des Argons kann nach ähnlichen Prinzipien erfolgen, wie sie bei der He-Bestimmung üblich sind (PANETH [12]). Da

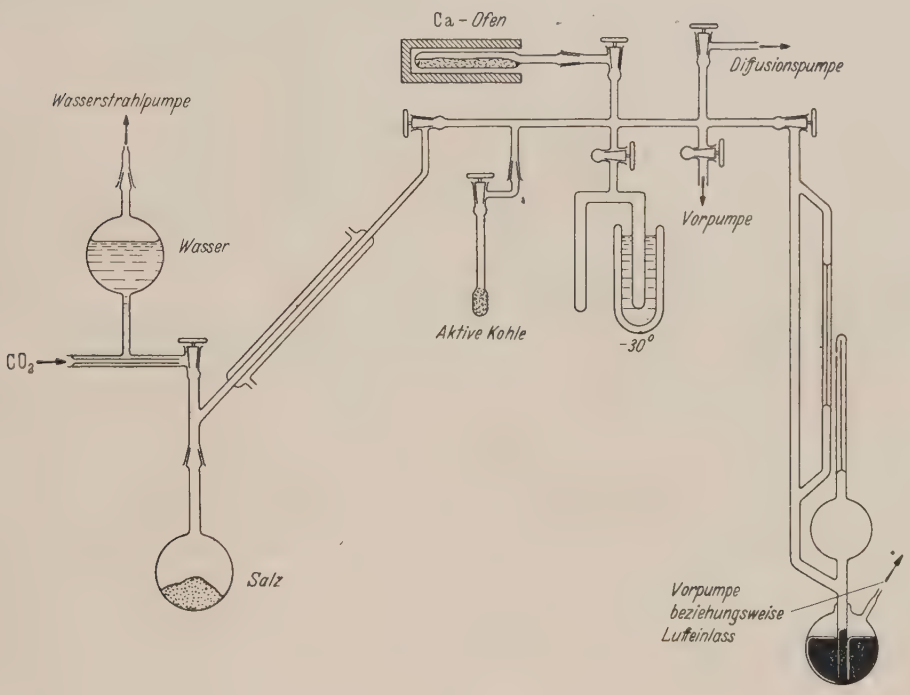


Abb. 1

jedoch Verunreinigungen durch Luftargon nicht sicher vermieden werden können, ist eine massenspektroskopische Prüfung des gewonnenen Argons notwendig. Luftargon hat neben dem Isotop A^{40} die Isotope A^{36} und A^{38}. Das Verhältnis A^{40}/A^{36} in Luft ist 296, A^{36}/A^{38} 5·4 [13]. Aus der Verschiebung der Isotopenhäufigkeit lässt sich also die Luftverunreinigung bestimmen. Da für eine massenspektroskopische Bestimmung ca. 10 mm^3 Argon notwendig waren, musste mit grösseren Substanzmengen gearbeitet werden.

Das Salz wird zunächst in einen Rundkolben (Abb. 1) gebracht und 30 Stunden mit einer Diffussionspumpe unter Hochvakuum gehalten. Die Apparatur kann dann über Nacht abgeschlossen stehen bleiben, ohne dass mehr als 0·1 mm^3 Edelgas nachgewiesen werden kann. Das Salz wird dann in Wasser gelöst, das vorher durch Durchspülen von CO_2 unter Vakuum von Luft befreit wurde. Durch Auskochem im Rückfluss werden die eingeschlossenen Gase in Freiheit gesetzt. Durch stossweises Einlassen von Wasserdampf und anschliessendem Ausfrieren mit flüssiger Luft werden die Gase quantitativ in den Messteil überführt. Argon wird dabei sehr leicht in der Ausfriertasche absorbiert. Deshalb wird das ausgefrorene Wasser

nachträglich in einen zweiten Schenkel der Ausfriertasche umdestilliert, der nur auf ca. – 30° C gekühlt ist. Die unedlen Gase werden dann an Calcium gebunden und in einem 500 cm³ McLeod wird die Gesamtedelgasmenge gemessen.

Um das Volumenverhältnis zwischen McLeod-Kugel und der übrigen Apparatur zu bestimmen, wurde in die McLeod-Kapillare eine bestimmte Argonmenge gebracht und dort gemessen. Bei noch hochstehendem Quecksilber wurde dann die restliche Apparatur evakuiert, während sich im Kolben bereits entgaste Salzlösung befand. Dann wurde das Quecksilber abgelassen und ein vollständiger Bestimmungsgang durchgeführt. Die danach gemessene Argonmenge im McLeod ergibt den Bruchteil der insgesamt vorhandenen Argonmenge. Bei fünf derartigen Eichmessungen ergaben sich folgende Quotienten:

$$\frac{4{\cdot}41\ \text{mm}^3}{1{\cdot}92\ \text{mm}^3} = 2{\cdot}30 \qquad \frac{3{\cdot}86\ \text{mm}^3}{1{\cdot}69\ \text{mm}^3} = 2{\cdot}28$$

$$\frac{1{\cdot}92\ \text{mm}^3}{0{\cdot}83\ \text{mm}^3} = 2{\cdot}32 \qquad \frac{1{\cdot}69\ \text{mm}^3}{0{\cdot}74\ \text{mm}^3} = 2{\cdot}29$$

$$\frac{8{\cdot}95\ \text{mm}^3}{3{\cdot}86\ \text{mm}^3} = 2{\cdot}32 \qquad \text{Mittelwert: } \overline{2{\cdot}30 \pm 0{\cdot}02}$$

D.h., dass die im McLeod gemessene Argonmenge jeweils mit dem Faktor 2,30 zu multiplizieren ist, um die Gesamtargonmenge zu erhalten.

Nach dieser Bestimmung des Gesamtedelgasgehaltes wurde Argon an A-Kohle adsorbiert und dann Helium plus Neon getrennt bestimmt. Gasmengen unter 0·1 mm³ können allerdings nicht mehr genau bestimmt werden. Das in der Kohle adsorbierte Gas wurde anschliessend durch M. Pahl und J. Hiby massenspektrometrisch untersucht*.

Der Kaliumgehalt der Lösung wurde nachträglich jeweils in dem Labor der Gewerkschaft Baden (Buggingen) bestimmt.

Ergebnisse—Untersucht wurden Salze des Kaliwerkes Buggingen (Oligozän d. Oberrheins [14]). In Buggingen liegen rosa bis rot gefärbte Sylvinschichten in stetem Wechsel mit weissen Halitschichten. Die gesamte Mächtigkeit der kaliumführenden Salzschicht beträgt 3 bis 5 m bei rund 50 Sylvinschichtfolgen verschiedenster Dicke. Die stärkste Sylvinschicht ist rund 10 cm mächtig. — Daneben wurde noch eine Probe des Kaliwerkes Friedrichshall I, Sehnde (Hannover) untersucht.

Die bisherigen Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die untersuchte Salzmenge betrug bei jeder Messung 200 g. Die daraus gewonnene Argonmenge war für eine massenspektrometrische Prüfung nicht ausreichend. Es mussten daher jeweils 3 bis 4 gewonnene Argonproben für eine massenspektrometrische Prüfung gemeinsam benutzt werden.

Nach älteren Messungen von Lord Rayleigh [15] und Paneth [16] wurden in bestimmten Kalisalzen ein abnorm hoher Heliumgehalt festgestellt. Leider konnten wir die entsprechenden Proben bisher noch nicht erhalten. Bei den von uns untersuchten Kalisalzen war die Gasmenge nach Adsorption an aktiver Kohle immer $< 0{\cdot}1\ \text{mm}^3$. In dem an der aktiven Kohle adsorbierten Argon konnte massenspektroskopisch auch kein Helium nachgewiesen werden. Der Heliumgehalt war also immer geringer als $0{\cdot}05\ \text{mm}^3$ pro 100 g Salz.

Diskussion—Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, schwankten die gefundenen Argonmengen aus dem Bugginger Salz zwischen 3·4 und 7·1 mm³ A pro 100 g K.

* Über die massenspektrometrische Methode wird demnächst an anderer Stelle berichtet (Z. Naturf.).

Tabelle 1

Nr.	*Art der Probe* *Einwaage 200 g Salz*	*g Kalium*		*mm³ Argon 0°C 760 mm Hg*		A^{40}/A^{36}	*Luftargongehalt*		*Argon rad. Ursprungs mm³*	*mm³ rad.A*
							%	*mm³*		100 *g* K
	Argon aus Luft			ca. 10		293±10				
1	Buggingen Sylvinit (nur 150 g)	62	153	3·10	7·4	3400±1000	9±3	0·65	6·75	4·4±0·5
2	Buggingen Sylvinit	91		4·30						
6	Buggingen BmNa	1·4		0·50						
7	Buggingen BiK grob > 5 mm	87		5·70						
8	Buggingen BiK grob > 5 mm	83	243	6·30	17·3	> 5000	< 6	< 1·0	17·3	7·1±0·9
9	Buggingen BiK grob > 5 mm	73		5·30						
10	Buggingen BKNa	19		1·15						
11	Buggingen BiK fein < 0·3 mm	90		3·75						
12	Buggingen BiK fein < 0·3 mm	93·5	276	4·10	12·25	> 3000	< 10	< 1·2	12·25	4·45±0·8
13	Buggingen BiK fein < 0·3 mm	92·5		4·40						
14	Buggingen BmK grob	100		5·20						
15	Buggingen BkK	49	304	2·82	14·66	1000±200	30±10	4·4	10·3	3·4±0·4
17	Buggingen BhK grob	59		2·42						
18	Buggingen BmK fein	95·5		4·22						
16	Buggingen BmNa fein	8·5		0·44						
3	Friedrichshall I Sylvinit	18		3·40						
4	Friedrichshall I Sylvinit	17	54	3·35	10·1	1720±320	17±3·5	1·7	8·4	15·5±1·8
5	Friedrichshall I Sylvinit	19		3·35						

Die Bezeichnungsweise der Schichten richtet sich nach E. STURMFELS [14]. Der angehängte Buchstabe K deutet auf vorwiegend Sylvinit hin; Na auf Halit. Wenn nichts vermerkt, war das Material unsortiert.

Diese Schwankungen liegen sicher ausserhalb der Fehlergrenze des gesamten Messverfahrens. Die Schicht mit dem höchsten Argongehalt liegt zwischen den Schichten mit wesentlich geringerem Argongehalt. Sie ist aber die mächtigste Schicht, die zugleich grob kristallin vorliegt. Der Gebirgsdruck über dem Kalilager ist nach der Arbeit von Sturmfels [14] grösser als die Fliessgrenze von Sylvin. Der offensichtlich eingetretene Argonverlust in einzelnen Schichten kann daher entweder durch Diffussion oder durch geologische Vorgänge bedingt sein.

Das untersuchte Material aus derselben Schicht wurde in zwei Fällen, sowohl in grober als auch in feiner Körnung untersucht (Nr. 7 bis 9 und 11 bis 13; Nr. 14 und 18), da der Verdacht vorlag, dass bei der Zerkleinerung der Salze bereits erhebliche Argonverluste auftreten und damit die Schwankungen eine einfache Erklärung finden. Tatsächlich zeigt sich, dass zwischen dem groben und dem feinen Material ein deutlicher Unterschied besteht. Es sieht danach so aus, dass sich das gebildete Argon unter bestimmten Bedingungen im Laufe der Zeit in feinsten Spalten und Fehlerstellen ansammelt. Daneben konnte in dem Sylvin der Bi-Schicht mit dem höchsten Argongehalt (Nr. 7 bis 9 und 11 bis 13) überhaupt keine Luftverunreinigung nachgewiesen werden. Ein Austausch zwischen Luftargon und dem Argon radioaktiven Ursprungs scheint daher in diesem Fall nicht vorzuliegen. Andrerseits zeigt die Bh-Schicht auch in grober Körnung (Nr. 17) einen wesentlich kleineren Argongehalt. Die Schwankungen können also nicht allein durch die Körnung bedingt sein.

Auffallend und sehr wichtig bleibt die Tatsache, dass die Bi-Schicht mit dem höchsten Argongehalt auch gleichzeitig die geringste Luftverunreinigung aufweist. Das Fehlen von Luftargon scheint also ein direktes Mass für ungestörte Verhältnisse zu sein. Es ist vorgesehen, grössere Mengen an Halitgestein auf Argon zu untersuchen, sodass eine massenspektroskopische Untersuchung auch dieses Argons möglich wird. Derartige Messungen können unter Umständen Aufschlüsse über die Diffussion des Argons geben. Die bisherigen Messungen an den Halitproben 6, 10 und 16 lassen noch keine weiteren Schlüsse zu, solange nicht feststeht, wie gross ihr Anteil an Luftargon ist.

Das Sylvinit Friedrichshall I (Nr. 3 bis 5) lieferte ein höheres Argon/Kalium-Verhältnis, was jedoch nicht dem Alter des Zechsteins (200×10^6a) entsprechen kann. Ähnliche Ergebnisse liegen auch bei Aldrich und Nier vor. Da das Salz des Zechsteins mannigfachen Umkristallisationen (Horstbildung u. ä.) unterworfen war, müssen auch sehr starke Schwankungen im Argongehalt auftreten, die noch eingehender untersucht werden sollen.

Will man die vorliegenden Messungen an dem Bugginger Salz für Altersbestimmungen heranziehen, so muss man das höchste Argon/Kaliumverhältnis benutzen. Auch bei diesem Wert können noch Argonverluste aufgetreten sein, sodass man vorläufig nur eine untere Grenze für das geologische Alter angeben kann.

Wie schon erwähnt konnte bisher die Zerfallskonstante für den K-Einfang noch nicht direkt bestimmt werden. Es sprechen energetische Gründe dafür, dass die beobachtete γ-Strahlung mit dem K-Zerfall gekoppelt ist, d. h. dass die Zahl der γ-Quanten gleich der Zahl der K-Zerfälle zu setzen ist. Die bisherigen Werte in der neueren Literatur liegen zwischen 1·1 und 3·6 Quanten pro g Kalium und sec (17 bis 21). Nach sorgfältigen Messungen von Spiers [22] liegt der Wert bei 3·0 Quanten pro g K sec. Legt man diesen Wert für die Zerfallskonstante des K-Einfangs zu Grunde, so ergibt sich für das Bugginger Lager ein Alter von 20×10^6 Jahren. Allerdings ist die Zuordnung der γ-Quanten

zum K-Zerfall durchaus noch nicht genügend sichergestellt. ALDRICH und NIER untersuchten nämlich neben Salzen auch Orthoklas und Mikroklin, für die sie Alterswerte angeben. In diesen Mineralien sollte die Wahrscheinlichkeit des Entweichens von Argon sehr gering sein, da Argon das 10-fache Atomgewicht wie Helium hat und daher die Diffusion wesentlich geringer als bei Helium sein sollte. Auch ist das radioaktive Argon gleichmässig in Kristallen verteilt, die nicht wie bei Uranmineralien, durch α-Strahlen gestört sind. Berechnet man nach den Angaben von ALDRICH und NIER die Zahl der K-Einfänge pro g K und sec, so erhält

Tabelle 2

Mineral	*Alter*	*mm³ A/100 g K*	*K-Einfänge/g K sec*
Orthoklas	14×10^8	400	$1{\cdot}6 \pm 0{\cdot}5$
Mikroklin	$3{\cdot}5 \times 10^8$	49	$1{\cdot}1 \pm 0{\cdot}3$
Sylvinit	$2{\cdot}0 \times 10^8$	8	$(0{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1)$
Langbeinit	$2{\cdot}0 \times 10^8$	56	$2{\cdot}3 \pm 0{\cdot}4$

man die in Tabelle 2 angegebenen Werte. Die Fehlergrenzen bezeichnen die von ALDRICH und NIER angegebene Messgenauigkeit von 25% ohne Berücksichtigung eventueller Fehler im Alter. Auch wenn man den Sylvinitwert aus den früher erörterten Gründen nicht berücksichtigt, liegen die drei andern Werte ebenfalls unter dem oben angenommenen Wert von 3·0 K-Einfängen pro g K und sec. Sollte sich tatsächlich bestätigen, dass die Zahl der K-Einfänge pro g K und sec in der Nähe von 2·0 liegt, so würde sich der oben berechnete Wert für die Bugginger Lager auf 30×10^6 Jahre erhöhen.

Den Herren Prof. F. KIRCHHEIMER, Prof. M. PFANNENSTIEL, Prof. H. TOBIEN und Dr. R. MEHNERT sind wir für geologische Beratung sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. SIMON, Direktor der *Gewerkschaft Baden*, Buggingen, haben wir für seine stete Hilfe sehr zu danken, ebenso der *Gewerkschaft Wintershall*, Heringen, und der *Kalichemie A.G.* Sehnde, für die Ueberlassung von Proben.

LITERATUR

[1] NIER, A. O.; Phys. Rev. 1935 **48** 283; 1936 **50** 1041. [2] SMYTHE, W. R. und HEMMERDINGER, A.; Phys. Rev. 1937 **51** 178. [3] ALVAREZ, L. W.; Phys. Rev. 1937 **52** 134. [4] v. WEIZSÄCKER, C. F.; Phys. Z. 1937 **38** 623. [5] BOTHE, W.; Naturw. 1941 **29** 194, Fussnote 3. [6] KOHLHÖRSTER, W.; Naturw. 1928 **16** 28. [7] THOMPSON, F. C. und ROWLANDS, S.; Nature (London) 1943 **152** 103. [8] BLEULER, E. und GABRIEL, M.; Helv. Phys. Acta 1947 **20** 67. [9] SUESS, H. E.; Phys. Rev. 1948 **73** 1209. [10] HARTECK, P. und SUESS, H.; Naturw. 1947 **34** 214. [11] ALDRICH, L. T. und NIER, A. O.; Phys. Rev. 1948 **74** 876. [12] PANETH, F. und PETERS, K.; Z. S. phys. Chem. 1928 **134** 353. PANETH, F., GEHLEN, H. und PETERS, K.; Z. anorg. Chem. 1928 **175** 383. [13] NIER, A. O.; Phys. Rev. 1950 **77** 789. [14] STURMFELS, E.; Neue Jahrb. f. Mineral. etc., Abhandlungen Abtl. A Bd. 1943 **78** 131. [15] STRUTT, R. J.; Proc. Roy. Soc. 1908 **A 81** 278. [16] PANETH, F. und PETERS, K.; Z. S. phys. Chem. 1928 **B 1** 170. [17] HIRZEL, O. und WÄFFLER, H.; Phys. Rev. 1948 **74** 1553. [18] GRAF, T.; Phys. Rev. 1948 **74** 831. GLEDITSCH, E. und GRAF, T.; Phys. Rev. 1947 **72** 640. [19] FLOYD, J. J. und BORST, L. B.; Phys. Rev. 1949 **75** 1106 und Phys. Rev. 1948 **74** 989. [20] AHRENS, L. H. und EVANS, R. D.; Phys. Rev. 1948 **74** 279. [21] MEYER, H. A., SCHWACHHEIM, G. und DE SOUZA SANTOS, M. D.; Phys. Rev. 1947 **71** 908. [22] SPIERS, F. W.; Nature (London) 1950 **165** 356.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 28 to 32. Butterworth-Springer, London

A check on some previously reported analyses of stony meteorites with exceptionally high content of salic constituents

Walter Wahl

University, Helsingfors

(*Received* 30 January 1950)

ABSTRACT

A number of previously published analyses of stony meteorites with exceptionally high content of salic constituents have been checked. This work concerning the most extreme cases of a high content of the alkalis, alumina and lime in chondrites shows that the reported high values depend on erroneous analytical results.

Of approximately 750 stony meteorites which are known at present more than 90% are chondritic stones containing many or few chondrules. As early as 1878 Nordenskiöld [1] pointed out that the chemical composition of a great number of chondrites is remarkably uniform, in spite of the diversity of structural features represented among them. With the rather less than 60 known achondrites the case is different. Among them are many almost monomineralic examples of an extreme mineralogical composition, or combinations of two minerals in fairly constant proportions. The chemical composition among the achondrites therefore varies widely and also is not directly comparable with that of the chondrites.

If the analyses of the stony meteorites are tabulated according to the initials of the names in alphabetical order, or according to the date of their fall—chondrites and achondrites together—lists of analyses are obtained in which the variation of the chemical constituents appears to differ enormously. Figures which might otherwise arouse suspicion as to correctness may pass without criticism, occurring as they do in this mixture of like and unlike meteorites.

Recently the author suggested in a paper on the origin of Sial and Sima in the earth's crust that both the simatic and sialic rocks might have originated from a common material of composition similar to that of stony meteorites [2].

Na, K, Al and Ca may be considered as the main salic constituents of the stony meteorites. The alkalis occur principally in the feldspars, only small amounts of Na entering into the " merrillite " phosphate of the chondrites [3]. Only in one case does alumina occur to a large extent as a component of a femic mineral, *i.e.*, in the titaniferous augite of the stone of Angra dos Reis. It is present in some quantity in the monoclinic pyroxenes of the eucrites and howardites, and perhaps in the monoclinic pyroxenes of the grahamites. So far as is known, alumina does not enter into the pyroxenes as a constituent in the chondrites; and hence it is thus almost exclusively a component of the feldspars (oligoclase) and glass containing feldspar (and " maskelynite "); it is therefore here a salic constituent. As already mentioned, lime is to a great extent a constituent of the monoclinic pyroxenes of the achondrites and of the grahamites; it is regarded hence as partly a femic constituent. In the chondrites, however, lime is present principally in the anorthite molecule as a constituent of the feldspars (oligoclase) and glasses con-

taining feldspar, the feldspars mostly forming from 10–15% of the mineral composition of the chondrites and thus being the principal salic constituents of the chondrites.

From the point of view of the origin of sial and sima, stony meteorites containing fairly large quantities of the sialic components Na, K, Ca, Al are of special interest. The total or almost total lack of these components in other stony meteorites is also of interest.

The achondrites of extreme mineralogical composition such as Nakhla and Angra dos Reis, made up of monoclinic pyroxenes rich in lime, show extremely high amounts of CaO in their analyses and need no further checking in this respect, just as the analyses of eucrites and howardites containing much anorthitic feldspar show a good deal of lime and alumina.

However, among the analyses of stony meteorites belonging to the group of chondrites mentioned as making up more than ninety per cent of the stony meteorites, and thus really accounting for the bulk composition of these meteorites, there are analyses which show surprisingly high amounts of alkalis, of alumina, or of lime. A closer inspection of these analyses reveals that the constituents cannot be combined to make up any known kind of mineral; such analyses therefore call for a renewed check of the published figures.

Some outstanding examples are given below.

1. Extremely High Amounts or Lack of Alkalis

The spherical chondrite of "*Misshof*", Courland, fallen 10 April 1890. The old analysis [4] gives 5·07% alkalis, 3·94% Na_2O and 1·13% K_2O. This is the highest amount of alkali given for any meteorite. The MnO content is given as 4·37% MnO, which is also the highest amount for MnO in a meteorite. Since the Al_2O_3 content according to this analysis (No. 1a Table 1) is given as only 0·29% and CaO is reported as missing it is not easy to see in what way the high amount of alkalis could be mineralogically or chemically combined in this meteorite.

A check of the alkali content of the Misshof meteorite was carried out by H. B. Wiik, chemist to the *Geological Survey of Finland*, the Lawrence-Smith method being used. The result was 0·71% Na_2O and 0·28% K_2O. These figures are fairly close to those of the average for chondrites. In the same sample TiO_2 and MnO were determined colorimetrically, 0·15% TiO_2 and 0·22% MnO being found. The high value for MnO given by Johanson is therefore also erroneous and since the results of determinations of Al_2O_3, Cr_2O_3 and CaO are probably also wrong, the whole analysis of Misshof by Johanson must be regarded as valueless.

Microscopical investigation of the meteorite of Misshof does not give any indication of this stone having a chemical composition differing in any way from that of the average spherical chondrite.

In this connection it may be mentioned that the analyses of the following chondrites show an alkali content of more than three per cent: *Selma* 3·96% Na_2O, 0·07% K_2O, *Ngawi* 2·73% Na_2O, 0·45% K_2O, and the following ones of well above two per cent: *Schönenberg* 2·20% Na_2O, 0·73% K_2O, *Estacado* 2·07% Na_2O, 0·32% K_2O, *Lanzenkirchen* 2·29% Na_2O, 0·27% K_2O, *Renca* 2·37% Na_2O, 0·51% K_2O, *Zemaitkiemis* 2·06% Na_2O, 0·26% K_2O. In all these cases a check by the Lawrence-Smith method seems desirable.

Among older analyses of chondrites there are four in which a higher content of K_2O than of Na_2O is given. These are the howarditic chondrite of *Krähenberg*, 5 May 1869, analysed by G. v. Rath (1869) with 1·22% K_2O and 0·20% Na_2O. The grey chondrite of *Florence*, 21 January 1922, analysed by E. V. Shannon (1927) with 0·57% K_2O and 0·39% Na_2O, the grey chondrite of *Hedjaz* analysed by Pisani

Table 1

	1		2		3		4	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
SiO_2	34·96		37·90	39·77	34·59	36·31	33·57	
TiO_2	—	0·15	—	0·14	—	0·18	—	0·14
Al_2O_3	0·29		13·29	3·42	6·43	3·67	3·24	
Cr_2O_3	1·07		0·07	0·51	—	0·60	0·80	0·27
FeO	11·85		7·40	12·82	15·87	5·94	26·22	
NiO	—		0·44	0·00	—		1·01	
MnO	4·37	0·22	0·21	0·31	—	0·31	0·68	0·20
MgO...	19·33		26·69	23·82	21·17	23·42	19·74	23·74
CaO	—		1·65	1·79	1·79	1·18	5·45	2·26
Na_2O	3·94	0·71	—	0·75	1·46	1·31	0·62	
K_2O	1·13	0·28	—	0·22	0·26	0·24	0·14	
P_2O_5	—		P=0·05	0·27	—	Tr.	—	0·31
H_2O+	—		—	0·44	—	0·07	0·16	
H_2O-	—		—	0·14	—	0·06		
Silicates	76·94		87·70	84·40	81·57	73·29	91·71	
Fe	14·80		5·07	7·81	17·04	18·30	2·61	3·34
Ni	1·35		0·92	0·79	1·49	1·56	0·36	1·09
Co	—		0·05	0·04	0·09	0·10	0·08	0·11
Cu	0·18		0·004	0·00	—	—	C=0·36	
Metallic	16·33		6·044	8·64	18·62	19·96	3·41	
Fe	4·00		3·98	4·11	—	3·96	3·01	
S	2·29		2·28	2·36	—	2·27	1·73	
Troilite	6·29		6·26	6·47	—	6·23	4·74	5·65
Total	99·54		100·004	99·51	100·19	99·48	99·86	

1. Chondrite of Misshof. An. *a* by Johanson. An. *b* checked by H. B. Wiik.
2. Black chondrite of McKinney. An. *a* by Whitfield. An. *b* by H. B. Wiik [7].
3. Spherical chondrite of Collescipoli. An. *a* by Whitfield. An. *b* by H. B. Wiik.
4. Carbonaceous spherical chondrite (Ornansite) of Felix. An. *a* by P. Fireman, check An. *b* by H. B. Wiik.

The analytical results given here in abstract, Table 1 3b and 4b will be published in more detail by Mr. Wiik in a forthcoming paper.

(1912) with 0·50% K_2O and 0·40% Na_2O and the crystalline chondrite of *Klein-Wenden*, 16 September 1843, analysed by C. Rammelsberg (1844) with 0·53% K_2O and 0·31% Na_2O. Since such a proportion between the alkalis does not occur in any other meteorites a check of these four cases also seems desirable.

The following analysed chondrites are given as containing no K_2O: *Rochester*, Lawrence Smith (1876), *Lixna*, C. A. Kuhlberg (1867), *Tilden*, H. W. Nichols (1930), *Hessle*, Nordenskiöld (1869), *Kernouvé*, Pisani (1869) and *Forest City* Eakins (1890), and *Knyahinya*, Kokta (1937) is given as containing only 0·03%

K_2O. The value for *Knyahinya* is given according to the new microanalysis published by J. KOKTA (1937) and carried out on only 15 mg, the value for Na_2O being 0·82%. In the old analysis by BAUMHAUER (1872) the alkalis are given as 1·00% Na_2O and 0·66% K_2O. WIIK has made a checking determination of the alkalis in *Knyahinya* according to the LAWRENCE-SMITH method and has found 0·87% Na_2O and 0·17% K_2O. As mentioned later in this paper KOKTA gives an extraordinarily high CaO content, 4·68%. A check by WIIK gave 2·26% CaO. The MnO content of *Knyahinya* is given as high as 0·85% by KOKTA. WIIK made a colorimetric MnO determination and obtained 0·24% MnO, quite an average value for the MnO percentage of a stony meteorite. Since all the new microanalyses by KOKTA of the Czechoslovakian meteorites (*Sazovice*, *Lissa*, *Tabor*, *Zebrak* and *Knyahinya*) show such abnormally high contents of MnO, as is here proved to be wrong for *Knyahinya*, the microanalyses by KOKTA require checking.

The following chondrites are described as containing no alkalis at all: *Bluff*, WHITFIELD (1888), *Elm Creek*, WHITFIELD (1916), *Fisher*, WHITFIELD (1916), *Holbrook*, WHITFIELD (1916), *McKinney*, WHITFIELD (1916), *Indarch*, WHITFIELD (1915), *Monroe*, WHITFIELD (1916).

Of these chondrites the black chondrite of *McKinney* and the crystalline spherical chondrite of *Holbrook* have been analysed by H. B. WIIK and the alkalis determined by the LAWRENCE-SMITH method, the new determination giving 0·75% Na_2O and 0·22% K_2O for *McKinney* and 0·78% Na_2O and 0·16% K_2O for *Holbrook*.

2. EXTREMELY AMOUNTS OR LACK OF Al_2O_3

The average percentage of Al_2O_3 in the stony meteorites is given by MERRILL [5] as 2·88% and by FARRINGTON [6] as 2·62%. It is therefore surprising to find analyses of chondrites in which the Al_2O_3 is given as high as 13% as in the case of *McKinney*. Since the analysis of the black chondrite of *McKinney* contains no alkalis and only 1·65% of CaO it seems impossible to account for the chemical and mineralogical combination of such a high amount of Al_2O_3. A new chemical investigation of this black chondrite has recently been published by Mr. H. B. WIIK, M.A. [7], analyst to the Geological Survey of Finland. The average value for several determinations of Al_2O_3 is 3·42%, corresponding to a feldspar content of 12·6%. The analyses of McKinney are given here in Table 1 as 2a and 2b. One of the percentages of Al_2O_3 highest in value after *McKinney*, given for a chondrite in MERRILL'S "Table of selected analyses of stony meteorites" [5], is that of the spherical chondrite of *Collescipoli* with 6·43% of Al_2O_3. This meteorite has also been analysed by Mr. WIIK. The new value found for Al_2O_3 is 3·67%. Table 1 an. 3b.

These paradoxically high values for Al_2O_3 in chondrites—which could have been explained only by the assumption of the occurrence of some hitherto unknown minerals in such chondrites—are thus proved to be entirely erroneous.

There remain to be mentioned in this connection some analyses of chondrites with a comparatively high percentage, or with only a trace, of Al_2O_3. The following show percentages for Al_2O_3 higher than 5%:

Ness County (or Prairie Dog Creek?) 8·53%, WHITFIELD (1913), *Peck's Spring* 7·12%, GONYER (1929), *Ochansk* 7·11%, WHITFIELD (1919), *Tulia* 5·91%, SHANNON (1927), *Pickens County* 5·83%, EVERHART (1909), *Schönenberg* 5·57%, v. GÜMBEL (1846), *Karoonda* 5·55%, ALDERMAN (1934), *Kaba* 5·38%, WÖHLER (1858).

The following analyses of chondrites show Al_2O_3 only in insignificant percentages, or as entirely lacking: *Misshof* 0·29%, *New Concord* 0·28%, *Rochester* 0·10%, *Mocs*, trace, *Kesen*, trace, *Tjerebon*, lacking. Tschermak has shown that *Mocs* and *New Concord* contain plagioclase. Doss describes plagioclase in Misshof.

3. The Lime Content

The highest amount of lime given for a chondrite is that of 5·45% CaO according to Fireman's analyses (1901) of the stone of *Felix*. Next in order is the stone of *Knyahinya* with 4·68% CaO according to the new microanalysis by J. Kokta (1937). For *Knyahinya* the old analysis by Baumhauer (1872) gives 2·73% CaO.

The CaO content of *Felix* and of *Knyahinya* has been determined by Mr. H. B. Wiik, who obtained 2·26% CaO for *Felix* and 1·94% CaO for *Knyahinya*.

The following comparatively great number of chondrites are described as containing no CaO at all: *Colby*, *Ausson*, *Lixna*, *Cabeza de Mayo*, *Misshof*, *New Concord*, *Nerft*, *Château-Renard*, *Bremervörde*, *Dhurmsala*, *Castalia*, *Searsmont*, *Waconda*. Since the average CaO content for chondrites is well above 2%, it seems desirable that these analyses should also be checked.

The above control work concerning the most extreme cases of a high content of the alkalis, alumina and lime in the chondrites shows that these reported high values depend on erroneous analytical results. Hence it is perhaps safer to exclude temporarily the remaining high values for these constituents in cases where the petrographical investigation of their thin sections gives no support to such extreme analytical figures, and not to use these figures when calculating the average chemical composition of the meteorites or comparing the several natural groups of stony meteorites, *etc.* In this connection it should also be pointed out that an analysis in which the determination of the alkalis or lime, aluminium and chromium is lacking is valueless for most comparative purposes and that a total for the analysis, even if given by the analyst as close to 100%, may be one to one and a half per cent wrong when alkalis have not been determined, and up to three or four per cent wrong when lime and aluminia in addition are given as occurring only in traces.

References

[1] Nordenskiöld, A. E.; Geol. Fören. Stockholm Förh. IV 1878 pp. 56–61. [2] Wahl, W.; Amer. J. Sci. 1949 **247** 164. [3] Shannon, Earl V. and Larsen, Esper S.; Amer. J. Sci. 1925 **9** 250. [4] Doss, B.; Arbeiten Naturf. Ver. Riga 1891 Heft 7 p. 69. [5] Merrill, G. P.; Mem. Nat. Acad. Sci. 1916 **14** 28. [6] Farrington, O. C.; Field Mus. Nat. Hist. Geol. Ser. III No. 9 1911 211. [7] Wiik, H. B.; Soc. Sci. Fennica. Com. Phys. Math. 1950 **14** No. 14.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 33 to 48. Butterworth-Springer, London

The origin of high sodium bicarbonate waters in the Atlantic and Gulf Coastal Plains*

Margaret D. Foster
U.S. Geological Survey, Washington, D.C.

(*Received 7 April 1950*)

ABSTRACT

Some sodium bicarbonate waters at depth in the Atlantic and Gulf Coastal Plains have the same bicarbonate content as the shallower calcium bicarbonate waters in the same formation and appear to be the result of replacement of calcium by sodium through the action of base-exchange minerals. Others, however, contain several hundred parts per million more of bicarbonate than any of the calcium bicarbonate waters and much more bicarbonate than can be attributed to solution of calcium carbonate through the action of carbon dioxide derived from the air and soil.

As the waters in the Potomac group (Cretaceous) are all low in sulphate and as the environmental conditions under which the sediments of the Potomac group were deposited do not indicate that large amounts of sulphate are available for solution, it does not seem probable that carbon dioxide generated by chemical or biochemical breakdown of sulphate is responsible for the high sodium bicarbonate waters in this area.

Sulphate as a source of oxygen is not necessary for the generation of carbon dioxide by carbonaceous material. Oxygen is an important constituent of carbonaceous material and carbon dioxide is a characteristic decomposition product of such material—as, for example, peat and lignite.

Experimental work showed that distilled water, calcium bicarbonate water, and sodium bicarbonate water, after contact with lignite, calcium carbonate, and permutite (a base-exchange material), had all increased greatly in sodium bicarbonate content and had become similar in chemical character and in mineral content to high sodium bicarbonate waters found in the Coastal Plain. The tests indicated that carbonaceous material can act as a source of carbon dioxide, which, when dissolved in water, enables it to take into solution more calcium carbonate. If base-exchange materials are also present to replace calcium with sodium, a still greater amount of bicarbonate can be held in solution. The presence of carbonaceous material, together with calcium carbonate and base-exchange minerals in a formation is, therefore, sufficient to account for the occurrence in it of high sodium bicarbonate waters.

Introduction

In shallow waters in the water-bearing sands of the Atlantic and Gulf Coastal Plains the dissolved mineral matter is usually made up predominantly of calcium and bicarbonate, but in many of the deeper waters in the same formations the dissolved mineral matter is predominantly sodium and bicarbonate [8], [9]. Such a difference in character between the shallower and deeper waters has been attributed to exchange of calcium in solution in the waters for sodium of base-exchange minerals in the rock materials [14], [15]. This base-exchange reaction involves no change in the content of bicarbonate or other acidic constituents—sulphate, chloride or nitrate—present in solution, and many of the sodium bicarbonate waters are similar in content of bicarbonate—and other acidic constituents—to the shallower calcium bicarbonate waters in the same formation. Others, however, contain several hundred parts per million more of bicarbonate than the shallower calcium bicarbonate waters from which they are presumably derived. The origin of the excessive bicarbonate content of such waters is the subject of the present study.

* *Published by permission of the Director, U.S. Geological Survey.*

Ground Water Conditions in the Atlantic and Gulf Coastal Plains

The Atlantic and Gulf Coastal Plains are underlain by sedimentary deposits of gravel, sand, clay, shale, limestone, chalk, and marl, ranging in age from Lower Cretaceous to Quaternary. The boundary between the Coastal Plain sediments and the hard crystalline rocks of the Piedmont province is called the " Fall Line." This is in reality a broad zone, marked by falls and rapids, within which there is an abrupt change in the gradient of streams as they flow from the area underlain by crystalline rocks to that underlain by unconsolidated sediments. Along the Fall Line the crystalline rocks are at or near the surface but coastward they lie at progressively greater depths and the Coastal Plain sediments progressively thicken. In general the sedimentary strata dip gently seaward, successively older formations cropping out farther and farther inland thence dipping beneath younger beds and passing to greater and greater depths in the direction of the coast. Meteoric water enters the formations along their landward margins, where they are at or near the surface, and moves down the dip of the permeable beds toward the coast. Stratigraphically and structurally conditions are favourable for the accumulation of artesian pressure. The artesian aquifers are the water-bearing gravels, sands, and limestones and the confining members are the clays, shales, and other strata of low permeability.

Carbon Dioxide—Bicarbonate Relations in the Ground Waters

The principal soluble material in the sediments of the Atlantic and Gulf Coastal Plains is calcium carbonate. The clastic constituents of the deposits, being the weathered residues of older rocks, have already been more or less altered and leached of their soluble constituents. Solution of calcium carbonate is, therefore, the primary action when meteoric waters containing in solution carbon dioxide from the air and soil move down through the permeable beds.

Calcium carbonate is relatively insoluble in pure water: 1 litre of distilled water dissolves only 14 mg at 25° C [10]. In the presence of carbon dioxide, however, its solubility is increased to a marked degree owing to the formation of the more soluble bicarbonate. The amount of calcium bicarbonate that can be held in solution depends on the carbon dioxide content of the water, and this in turn depends on the partial pressure of carbon dioxide in the atmosphere over the water. The most complete summary and theoretical analysis of the solubility of calcium carbonate in water is found in the papers of Johnston [11], [12]. Johnston presents the complete solubility curve of calcium carbonate, showing the concentration of calcium in solution at equilibrium in the system $CaO—H_2O—CO_2$. As Johnston's graph is the logarithm of the concentration of the calcium ion plotted against the logarithm of the partial pressure of carbon dioxide, and as only a small section of his curve applies to the solubility of calcium carbonate in natural waters, Adams and Swimmerton [1] redrew his graph, showing only the relationship of calcium carbonate dissolved to partial pressure of carbon dioxide. This curve is reproduced in Figure 1. From the shape of the graph it is indicated that at low pressures a small increase in the partial pressure of CO_2 corresponds to a relatively large increase in the solubility of calcium carbonate.

In their paper Adams and Swimmerton discuss the source of the carbon dioxide which enables ground waters to take into solution the amounts of calcium bicarbonate found in them. Under normal conditions the partial pressure of carbon dioxide in the air is 0·0003 atm. At this partial pressure only 63 parts per million of calcium

carbonate (equivalent to 76·8 parts per million of bicarbonate) can be dissolved at 16° C. It is apparent, therefore, that meteoric ground waters must obtain carbon dioxide from some other source to enable them to dissolve the concentrations of calcium bicarbonate found in them. The most obvious source of this increased concentration of carbon dioxide is the soil-air, which is characterized by a much higher partial pressure of carbon dioxide than atmospheric air. The biochemical oxidative decomposition of organic matter and the respiration of plant roots result in the liberation in the soil of large amounts of carbon dioxide. ROBINSON [16] states that the air of grassland soils may contain as much as 1·5% (0·015 atm) of carbon dioxide and arable soils up to 0·5% (0·005 atm). BOUSSINGAULT and LEWY [2] found that air from a soil poor in humus and not manured for a long time contained at least 25 times as much carbon dioxide as atmospheric air; air from humus rich soil contained 90 times and that from recently manured soil 250 times that of the atmosphere. Although the composition of soil-air varies from time to time and from place to place with difference in the energy of microbiological

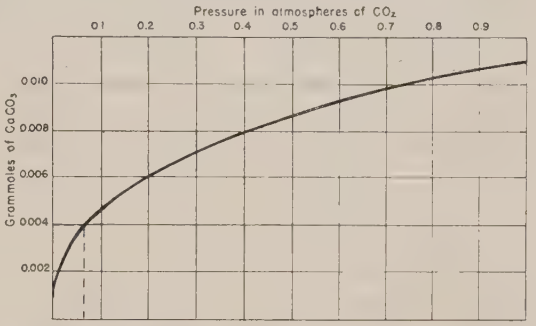


Fig. 1—Solubility of $CaCO_3$ at various pressures of CO_2, temperature = 16° C. Reproduced from ADAMS and SWIMMERTON.

Table 1—Analyses of waters from limestone and marl in Florida [4]

Constituent	*Parts per million*							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Silica (SiO_2)	17	13	33	12	25	—	28	35
Iron (Fe)	1·5	·12	·16	·38	·12	·60	·09	Tr
Calcium (Ca)	66	54	83	137	48	52	60	98
Magnesium (Mg)	11	27	14	3·0	20	29	11	20
Sodium (Na)	14	5·5	11	28	11	20	16	47
Potassium (K)	1·8							
Bicarbonate (HCO_3)	233	288	325	423	223	295	253	337
Sulphate (SO_4)	6·0	6·5	3·0	2·0	16	4	1·7	7·6
Chloride (Cl)	26	9·0	10	42	9·0	34	14	94
Nitrate (NO_3)	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	—	Tr	Tr
Dissolved Solids (T.S.)	264	265	319	472	248	360	258	494
Total Hardness as $CaCO_3$ (T.H.)	210	246	265	355	202	249	195	327
Depth of well (in ft)	710	250	200	85	400	250	630	181

1. Panama City, Bay County. Municipal Supply.
2. River Junction, Gadsden County. Well of W. L. Shepard.
3. Whitehouse, Duval County. Well of Chas. F. Cox.
4. St. Augustine, St. Johns County. Municipal Well.
5. Lake City, Columbia County. Municipal Supply.
6. Arcadia, De Soto County. Courthouse Well.
7. Plant City, Hillsborough County. Municipal Well.
8. Seabreeze, Volusia County. Municipal Well.

decomposition, temperature, and other factors, it is evident that the carbon dioxide content of soil-air is much greater than that of atmospheric air. Meteoric waters moving through this carbon dioxide rich zone dissolve carbon dioxide and, thus enriched, are able to dissolve greater amounts of calcium carbonate than if they had been in contact only with normal atmospheric air.

The bicarbonate content (as calcium bicarbonate) of waters from calcareous rocks like limestone and marl, in which there is an abundance of calcium carbonate available for solution, indicates that the carbon dioxide in waters derived from the air and soil is seldom high enough to permit the waters to take into solution more than 450 parts per million of bicarbonate as calcium bicarbonate. This amount of bicarbonate in solution corresponds to a partial pressure of carbon dioxide of about 0·05 atm, 170 times the partial pressure of carbon dioxide in the atmosphere. Most waters from limestones and marls, however, contain less than 300 parts per million of bicarbonate, which corresponds to a carbon dioxide partial pressure of less than 0·03 atm. Analyses of typical limestone and marl waters from the Coastal Plain in Florida [4] are given in Table 1.

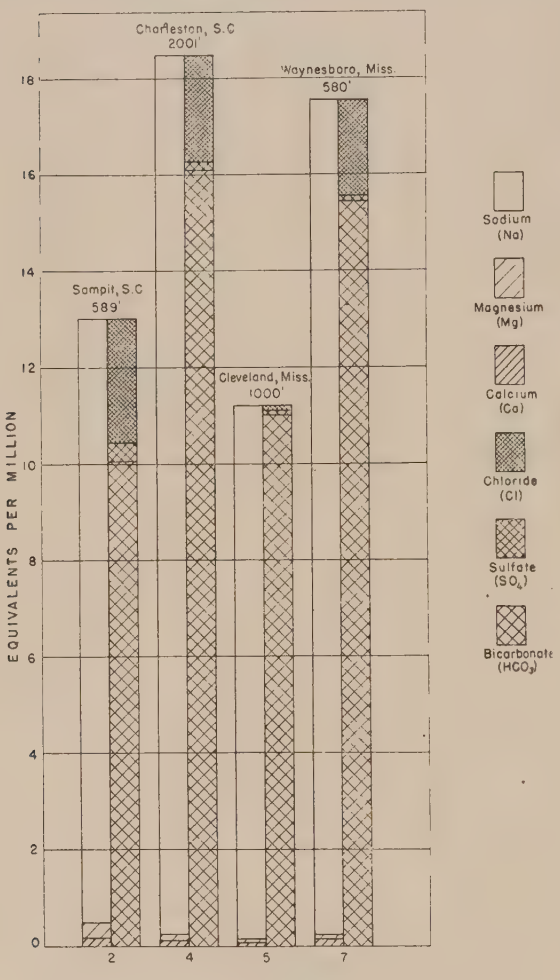


Fig. 2—High sodium bicarbonate waters in the Coastal Plain.

The (calcium) bicarbonate content of waters in the sand and gravel beds of the Coastal Plain, like that of waters from limestones, does not ordinarily exceed 450 parts per million. In deposits that are relatively calcareous, the capacity of the waters to take calcium (and magnesium) carbonate into solution through the action of carbon dioxide is exhausted at shallow depths, but in formations that contain relatively little calcareous material the waters may have to travel to some depths before the carbon dioxide in them is fully utilized in solution of calcium carbonate. However, regardless of the calcium carbonate content of the materials through which they pass, the carbon dioxide in the waters derived from the air and soil is seldom high enough to permit the waters to take into solution more than 450 parts per million of bicarbonate as calcium bicarbonate. In most waters the carbon dioxide concentration thus derived is sufficient to permit the waters to take into solution only up to 250 parts per million of bicarbonate.

In some of the sodium bicarbonate waters, however, the bicarbonate content is more than 800 parts per million and a few have been analysed that contained more than 1200 parts per million. Analyses of high sodium bicarbonate waters from the Coastal Plain in South Carolina [5] and Mississippi [20] are shown in

Table 2—Analyses of high sodium bicarbonate waters in the Coastal Plain [5, 20]

Constituent	*South Carolina*				*Mississippi*				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
				Parts	*per million*				
ilica (SiO_2)	—	—	—	32	18	21	25	14	25
ron (Fe)	0·11	0·15	0·05	1·0	7·0	1·1	1·4	0·30	0·50
alcium (Ca)	4·0	4·0	5·6	3	1·1	3·0	2·9	2·4	12
agnesium (Mg)	4·1	3·9	4·4	0·4	0·5	1·4	0·7	3·2	12
odium (Na)	281	288	277	421	254	290	396	571	651
otassium (K)				4·4	3·7	6·0	6·0	4·0	
arbonate (CO_3)	26	36	34	54	0	0	0	38	79
icarbonate (HCO_3)	647	540	535	872	672	782	942	1355	1552
ulphate (SO_4)	2·0	18	21	7·2	1·2	2·0	1·6	9·0	29
hloride (Cl)	43	91	82	92	5·0	4·7	72	54	12
itrate (NO_3)	·25	·35	1·2	—	—	—	—	·30	·50
issolved Solids (T.S.)	727	743	797	1051	626	714	970	1368	1591
otal Hardness as $CaCO_3$ (T.H.)	27	26	32	9	5	13	10	19	79
epth of well (*ft*)	365	589½	800	2001	1000	422	580	1375	480?

1. Well of E. Stalvey at Stalvey, Horry County, S.C.—flowing well.
2. Well of B. D. Bourne Estate at Sampit, Georgetown County, S.C.—flowing.
3. Well of Gas & Electric Co. at Summerville, Dorchester County, S.C.
4. Well of Charleston Consolidated Railway and Lighting Co. at Charleston, Charleston County, S.C.—flowing well.
5. Well of town of Cleveland, Bolivar County, Miss.—flowing well from Claiborne group.
6. Well of Mr. Weems at Subuta, Clarke County, Miss.—flowing well from Sparta sand of Claiborne group.
7. Well of town of Waynesboro, Webster County, Miss.
8. Well of Southern Lumber Co. at Jackson, Hinds County, Miss.—flowing well from Wilcox formation.
9. Well of City of Greenville, Washington County, Miss.—from Wilcox formation.

Table 2. Four of the analyses are represented graphically in Figure 2. In some of these waters, sodium and bicarbonate make up 90% or more of the dissolved mineral matter; calcium and magnesium are generally not present in them in excess of 5 parts per million. Sulphate and chloride are usually very low also, except near the coast, where the ground waters may be high in chloride due to contamination by sea water.

Alteration in Character of Waters with Depth in Formation

The relations between sodium waters of high bicarbonate content and calcium and sodium waters of moderate bicarbonate content in the Potomac group (Lower and Upper Cretaceous) in Virginia were discussed in a paper by Cederstrom [3]. The

Potomac group, which is nonmarine in origin, consists of alternating sands, clays, and sandy clays. The sands of the group are recharged from rain water which enters these strata where they are at or near the surface along the Fall Zone. Down dip of the recharge area, the water in the sands is under artesian pressure and rises in wells which penetrate into the formation. The areal distribution of the different

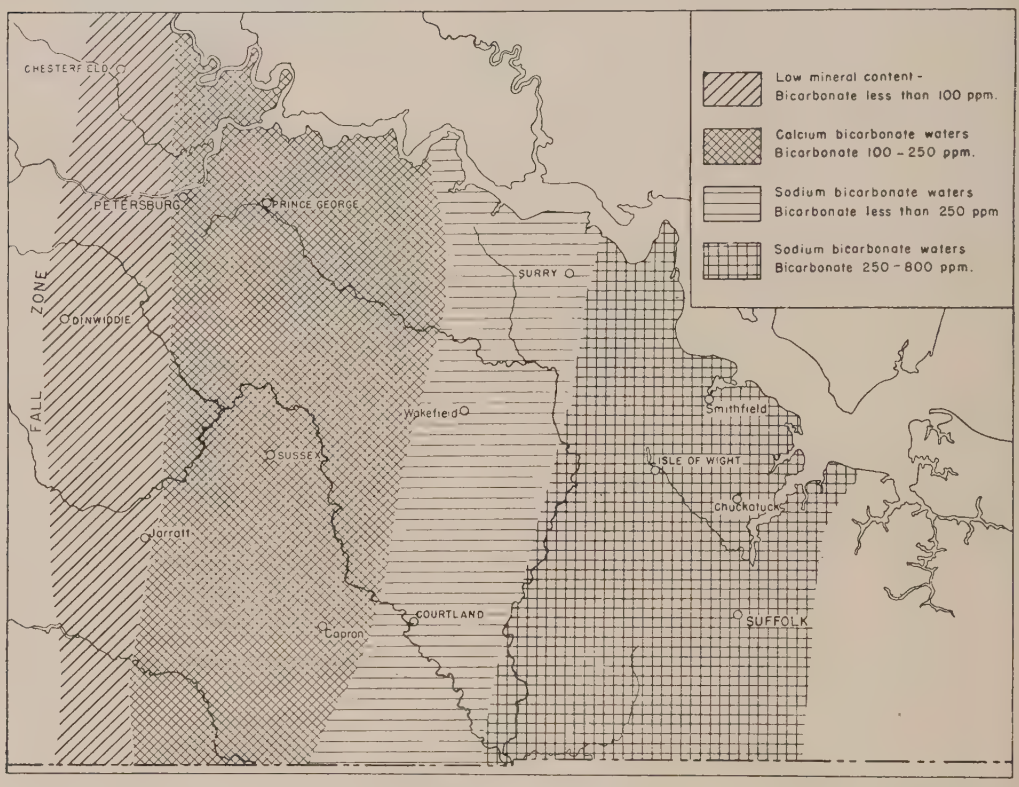


Fig. 3—Map of southeastern Virginia showing geographic distribution of the different types of water in the Potomac group.

types of water found in the sands of the Potomac group is shown in Figure 3. Along the Fall Zone, where meteoric waters enter the formation, the sands of the Potomac group yield waters that are soft and low in bicarbonate and in total mineral content. But as the waters move eastward down the dip of the permeable beds, they increase in calcium bicarbonate and in total mineral content until they contain approximately 170 to 250 parts per million of bicarbonate as calcium and magnesium bicarbonate. Then they seem to undergo a rather abrupt change in character—and become sodium bicarbonate waters. A few waters of intermediate character indicate that the change in character is due to a decrease in calcium and magnesium with an equivalent increase in sodium. During the alteration in character and for some distance to the eastward the bicarbonate content remains relatively constant. Still farther eastward from the zone of softening, however, the waters in the sands of the Potomac group again increase in bicarbonate content and in sodium content. In the vicinity of Suffolk, water from the Potomac group contains 550 to 650 parts

per million of bicarbonate; and one sample of water, from a well south of Suffolk, had 775 parts per million of bicarbonate. Graphic representations of analyses showing these changes with depth in the character of waters from the Potomac group are shown in Figure 4. To the eastward of Suffolk the waters in the Potomac group contain increasing amounts of chloride due to contamination by marine water.

Determinations of free carbon dioxide on a few samples of water from shallow wells along the Fall Zone that draw from the Potomac group indicate that the waters in this part of the area contain considerable free carbon dioxide. For example, one sample which contained 60 parts per million of bicarbonate had 45 parts per million of free carbon dioxide. Others had from 20 to 35 parts per million. On the other hand, moderately hard calcium bicarbonate waters contain very little free carbon dioxide —most of those examined for carbon dioxide had less than 2 parts per million. The amount of calcium bicarbonate in the hard waters is about that to be expected if the free carbon dioxide in the shallow waters were completely utilized in solution of calcium carbonate. For example, if the 45 parts per million of free carbon dioxide found in the Fall Zone water mentioned above were entirely utilized in solution of calcium carbonate, the bicarbonate thus formed plus the 60 parts of bicarbonate already in the water would total 171 parts per million. This amount of bicarbonate approximates that found in about 50% of the calcium bicarbonate waters from the Potomac group that have been analysed.

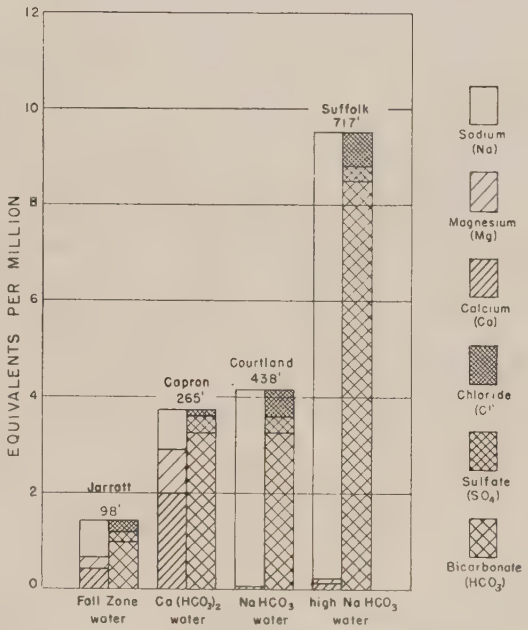


Fig. 4—Types of waters in southeastern Virginia Coastal Plain.

Although the bicarbonate content of the high sodium bicarbonate waters in the Potomac group is not as great as that of many deep sodium bicarbonate waters in other parts of the Coastal Plain, as illustrated by the analyses in Table 2, it is greatly in excess of the amount that can be attributed to the solvent action of carbon dioxide derived from the air and soil in shallow waters in the Potomac sediments along the Fall Zone. If the bicarbonate in these waters is presumed to have been taken into solution as calcium bicarbonate and the calcium subsequently exchanged for sodium, a carbon dioxide partial pressure of 0·10 to 0·20 atm would have been required, compared with a carbon dioxide partial pressure of about 0·01 atm for the bicarbonate in solution in the calcium bicarbonate waters. For concentrations of 1200 parts per million and more found in some Coastal Plain waters, carbon dioxide pressures of 0·7 atm or more would have been required for solution of calcium carbonate.

Theories as to Source of Additional Carbon Dioxide

Reduction of sulphate by carbonaceous material as a source of carbon dioxide.

Cederstrom [3] attributes the increase in bicarbonate in the Virginia waters to chemical or biochemical breakdown of sulphate by carbonaceous material, with liberation of carbon dioxide and subsequent solution of calcium carbonate and replacement of calcium by sodium. It is true that the high sodium bicarbonate waters in southeastern Virginia are low in sulphate—most of them contain less than 16 parts per million. However, analyses indicate that few waters in the formation, from the waters of low mineral content along the Fall Zone to the high sodium bicarbonate waters in the vicinity of Suffolk, contain more than 16 parts per million of sulphate. Thus the sulphate content of the high sodium bicarbonate waters is comparable to that of other waters in the formation. The continuous generation of small amounts of carbon dioxide postulated by Cederstrom would require continuous reduction of sulphate and this, in turn, would require continuous solution of sulphate to maintain the sulphate content of these waters on a par with that of waters to the west and updip in the formation. To generate sufficient carbon dioxide to effect an increase in bicarbonate of 350 parts per million—the average increase in bicarbonate of the waters from the zone of softening to the vicinity of Suffolk—would require solution of 200 mg of sulphate per litre of water. As the waters in the formation are all low in sulphate and as the environmental conditions under which the sediments of the Potomac group were deposited do not indicate that large amounts of sulphate are available for solution it does not seem probable that carbon dioxide generated by chemical or biochemical breakdown of sulphate is responsible for the high sodium bicarbonate waters in this area.

Generation of carbon dioxide by carbonaceous material without intervention of sulphate

Sulphate as a source of oxygen is not necessary for the generation of carbon dioxide from carbonaceous material. Oxygen, as well as carbon, is an important constituent of such material and carbon dioxide is a characteristic product of vegetal alteration. Organic deposits as they are found buried in the earth's strata have practically everywhere undergone both chemical and physical changes. Loaded beneath hundreds or thousands of feet of sediments, brought downward into zones of greater temperature, and perhaps subjected to shearing stresses, the carbonaceous material undergoes changes which are referred to as dynamochemical in contradistinction to the primary biochemical action. The outstanding result of the dynamochemical process is progressive elimination of the volatile matter from organic sediments [21]. The alteration consists primarily of internal molecular readjustment which causes the detachment and elimination of simple volatile substances from the great unstable molecules that characterize vegetal debris. These emanations consist almost entirely of the simplest compounds of carbon, hydrogen, and oxygen—carbon dioxide, methane, and water, and in smaller proportions carbon monoxide and nitrogen, and sometimes traces of hydrogen sulphide and higher hydrocarbons. From peat and lignite the predominant gases evolved are the oxides, water and carbon dioxide; in later stages of alteration methane predominates [13]. Thus without the intervention of sulphate, alteration of carbonaceous material could provide carbon dioxide to underground waters filling the interstitial spaces of surrounding rock materials.

Many sediments in the Atlantic and Gulf Coastal Plains were deposited under environmental conditions favourable for the accumulation of plant debris. For example, the character of the Potomac (Lower and Upper Cretaceous) sediments indicates that they were laid down in estuaries or along shore in comparatively shallow waters that were fresh or, at most, brackish, and the clays of the formation are more or less charged with vegetable remains, either silicified or in the condition of lignite [7]. Leaves and wood were found in Potomac sediments in a deep well in Norfolk [6] and lignite was found in a well at Claremont, Va. The sands, clays, and lignites which predominantly compose the typical beds of the Black Creek (Upper Cretaceous) formation in North Carolina were deposited in shallow sea water near shore, or perhaps in part in shallow bays and estuaries. The clays, as a rule, are dark to black in colour on account of contained carbonaceous matter; and thin seams of finely comminuted, lignitized vegetable particles are common in the formation. Pieces of lignite, ranging in size from small particles to twigs, branches, and even large trunks of trees, occur scattered irregularly through the formation [19]. A few thin seams of lignite and carbonaceous clay have been noted in the Black Creek formation in South Carolina [5].

In Texas the strata of the Wilcox (Eocene) group comprise a heterogeneous series, several hundred feet thick, of sandy lignitiferous littoral clays, cross-bedded sands, compact, noncalcareous lacustrine or lagoonal clays, lignite lentils, and stratified deltaic silts [17]. The Wilcox in Georgia [18] and Mississippi [20] also contains lignitic sand or clay and in the latter State, interbedded lignite layers.

The calcium bicarbonate waters and the sodium bicarbonate waters of comparable bicarbonate content in the Coastal Plain as a rule are colourless, but many of the high sodium bicarbonate waters are noticeably coloured. Deep waters in the Yazoo Delta region in Mississippi, which have a bicarbonate content (as sodium bicarbonate) of 800 to 1500 parts per million, have a yellow to dark brown colour, similar to the colour of swamp waters, suggesting that they may have been in contact with carbonaceous material.

It is suggested, therefore, that carbon dioxide generated by alteration of carbonaceous material in the sediments is a determining factor in the occurrence of the high sodium bicarbonate waters in certain formations in the Coastal Plain. Waters in formations containing carbonaceous material acquire additional carbon dioxide, which permits them to dissolve more calcium carbonate, the calcium thus taken into solution being then replaced by sodium through the action of base-exchange minerals —the end result of these reactions being an increase in the sodium bicarbonate content of the waters.

Experimental

Lignite, as a representative of carbonaceous material, was used in the following series of tests to determine its effect, in different environments, on the mineral content of different types of waters.

1a—500 ml of distilled water on 5 gm of lignite.

1b—500 ml of distilled water on 5 gm of lignite and 1 gm of calcium carbonate.

1c—500 ml of distilled water on 5 gm of lignite, 1 gm of calcium carbonate, and 10 gm of permutite.

2a—500 ml of sodium bicarbonate water on 5 gm of lignite.

2b—500 ml of sodium bicarbonate water on 5 gm of lignite and 1 gm of calcium carbonate.

2c—500 ml of sodium bicarbonate water on 5 gm of lignite, 1 gm of calcium carbonate, and 10 gm of permutite.

3a—500 ml of calcium bicarbonate water on 5 gm of lignite.

3b—500 ml of calcium bicarbonate water on 5 gm of lignite, and 1 gm of calcium carbonate.

3c—500 ml of calcium bicarbonate water on 5 gm of lignite, 1 gm of calcium carbonate, and 10 gm of permutite.

The lignite used in these tests, which was from Hoyt, Texas, was kindly furnished by Miss TAISIA STADNICHENKO of the Geological Survey. The calcium carbonate was MALLINCKRODT'S C. P. grade.

The waters and materials, in 500 ml rubber stoppered ERLENMEYER flasks, were mixed and shaken twice daily. After 14 days the waters were decanted through a filter paper and analysed. Analyses of the waters before and after the tests are given in Table 3 and are represented graphically in Figure 5.

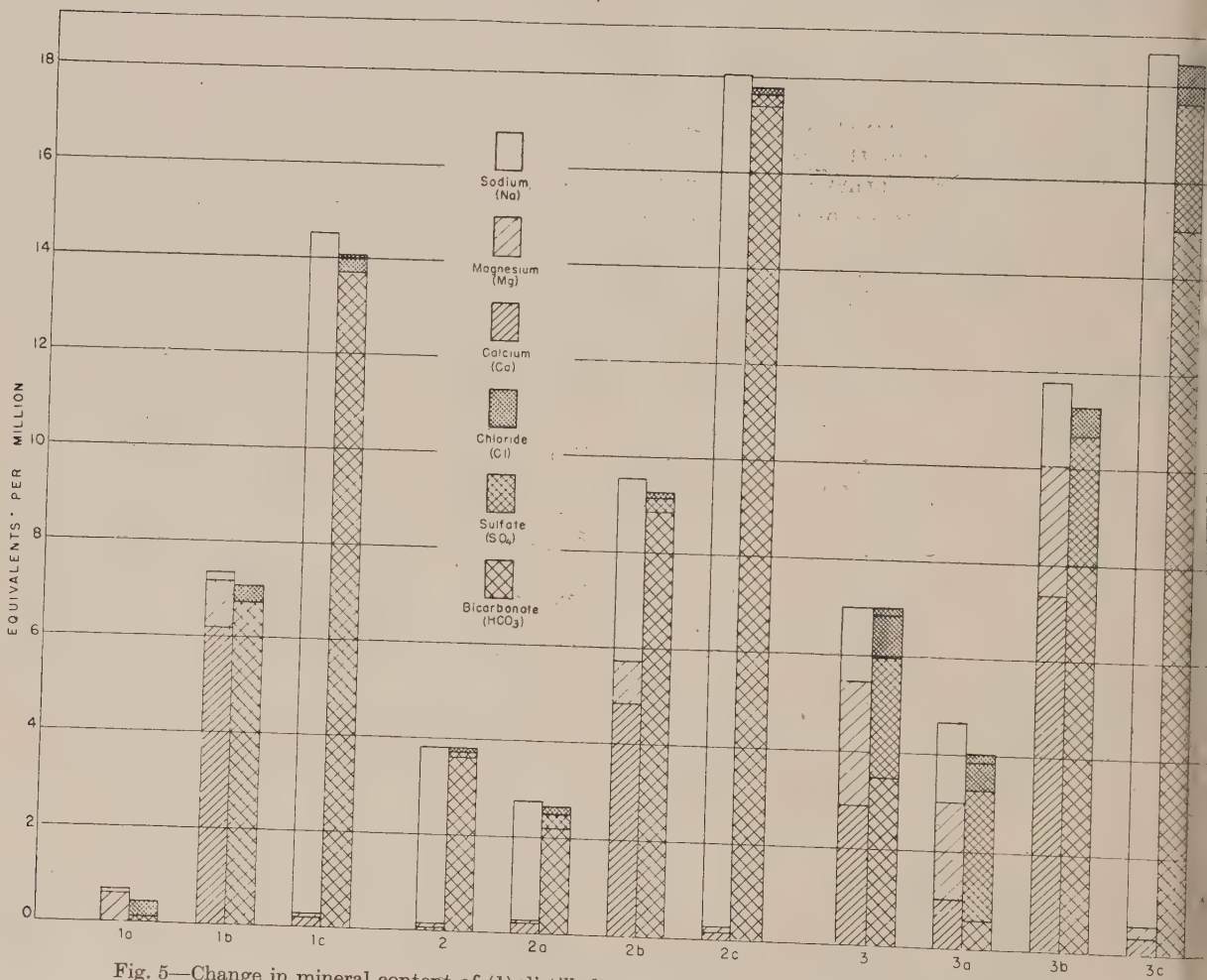


Fig. 5—Change in mineral content of (1) distilled water, (2) sodium bicarbonate water, and (3) calcium-bicarbonate water, after treatment with (*a*) lignite, (*b*) lignite and calcium carbonate and (*c*) lignite, calcium carbonate and permutite.

In contact with lignite alone, distilled water gained a little mineral matter, chiefly calcium and sulphate, but the sodium bicarbonate and the calcium bicarbonate waters both lost mineral matter, the sodium bicarbonate water losing 87 parts per

Table 3—Analyses showing change in mineral content of distilled water, $NaHCO_3$ and $Ca(HCO_3)_2$ waters on treatment with lignite, lignite and $CaCO_3$, and lignite, $CaCO_3$ and permutite

	Distilled water				$NaHCO_3$ *water*				$Ca(HCO_3)_2$ *water*			
	Before	*After lignite*	*After lignite and* $CaCO_3$	*After lignite* $CaCO_3$ *and permutite*	*Before*	*After lignite*	*After lignite and* $CaCO_3$	*After lignite* $CaCO_3$ *and permutite*	*Before*	*After lignite*	*After lignite and* $CaCO_3$	*After lignite* $CaCO_3$ *and permutite*
					Parts per million							
Total Solids at 180° C	—	60	391	843	211	172	485	1007	414	322	667	1103
Loss on ignition of dried residue ...	—	34	36	40	11	22	21	30	45	63	50	43
SiO_2	—	1·6	1·0	10	10	8·8	8·1	13	20	19	18	18
Ca	—	7·5	124	4·0	1·2	2·7	97	3·8	58	20	148	7·4
Mg	—	—	12	1·0	·6	·9	11	1·0	31	25	33	2·7
Na	—	1·1	3·5	319	84	58	86	403	35	36	37	408
K	—	1·1	1·6	9·6	1·6	1·8	3·7	10	2·4	2·4	2·7	11
CO_3	—	—	0	24	12	0	0	18	6·9	0	0	0
HCO_3	—	Acid*	410	786	197	134	540	1024	200	36	488	912
SO_4	—	14	17	16	3·3	14	13	13	117	129	128	128
Cl	—	0	0	1	4·0	5·0	4·0	4·0	25	21	22	28
NO_3	—	0	0	0	·8	—	—	—	11	8·3	0	0
pH	6·2	4·5	7·0	8·7	8·7	6·3	7·0	8·3	8·1	5·7	6·9	8·3
Colour	0	25	25	45	0	45	25	45	0	25	25	40

* 6·0 ppm HCO_3 after aeration.

million of bicarbonate as sodium bicarbonate and the calcium bicarbonate water losing 178 parts per million of bicarbonate as calcium and magnesium bicarbonate. This loss in mineral content is probably the result of adsorption by the lignite. The greater loss of calcium and magnesium bicarbonate from the calcium water than of sodium bicarbonate from the sodium water is in accordance with the general rule that bivalent ions are adsorbed more strongly than univalent ions. The greater loss of calcium than of magnesium from the calcium bicarbonate water, although the two were originally present in equivalent amounts, also follows the general rule that calcium is more strongly adsorbed than magnesium.

In contact with lignite and calcium carbonate, all the waters gained *calcium* bicarbonate—the increase in bicarbonate being 410, 319, and 274 parts per million for the distilled water, the sodium bicarbonate water, and the calcium bicarbonate water, respectively. In control tests to determine the amount of calcium carbonate taken into solution by these waters in the absence of lignite, the distilled water and the sodium bicarbonate water gained only 48 and 40 parts per million of calcium bicarbonate, respectively. This increase may be attributed to calcium carbonate dissolved through the action of the carbon dioxide in the waters under the partial pressure of the carbon dioxide of the air above the waters. The calcium bicarbonate water lost 38 parts per million of bicarbonate—this may be attributed to loss of carbon dioxide from the water under the low partial pressure of carbon dioxide in the air above the water. Only a very small amount of the calcium carbonate taken into solution when the waters were in contact with lignite and calcium carbonate can, therefore, be attributed to the action of free carbon dioxide in solution in the waters under the normal partial pressure in the air of carbon dioxide. The great increase in calcium bicarbonate in the calcium bicarbonate water in contact with lignite and calcium carbonate as compared with the loss of calcium bicarbonate from the calcium bicarbonate water when in contact with calcium carbonate alone indicates greatly increased partial pressure of carbon dioxide in the atmosphere above the water when lignite was present.

There was not the loss in sodium content from the sodium bicarbonate water after contact with lignite and calcium carbonate that there was after contact with lignite alone. Presumably, as calcium is more strongly adsorbed than sodium, some of the calcium taken into solution when calcium carbonate is present with lignite is preferentially adsorbed and the sodium content remains unchanged.

In contact with lignite, calcium carbonate, and permutite all the waters increased greatly in sodium bicarbonate content—the increase in terms of bicarbonate being 786 parts, 803 parts, and 698 parts per million for the distilled water, the sodium bicarbonate water, and the calcium bicarbonate water, respectively. The resulting waters are similar in chemical composition and mineral content to many high sodium bicarbonate waters from deep wells in the Coastal Plain.

During the tests the waters, which were colourless at the start, acquired a yellowish colour, presumably from the lignite. This colour and the fact that the sum of the equivalent values of the basic constituents, calcium, magnesium, sodium, and potassium, in the waters after the tests was in excess of the sum of the equivalent values of the acidic constituents, bicarbonate, sulphate, chloride, and nitrate, suggest that the excess basic constituents are paired with some undetermined organic acid radical.

In a second series of tests 20 gm of powdered lignite was added to 4 litres of a sodium bicarbonate water and the bicarbonate content and hardness of the water were determined at 24-hr inter-

vals. When successive determinations showed no change, 500 ml of the water was withdrawn for analysis. Two grams of calcium carbonate was then added to the main portion of water and the bicarbonate and hardness were determined at 24-hr intervals until they were again constant. After withdrawal of a second portion of the water for analysis, 10 gm of permutite was added to the main portion. During the first 6 hrs after addition of the permutite, the bicarbonate and hardness were determined at 72-min intervals. Thereafter the determinations were made at 24-hr intervals until successive determinations showed no change in the bicarbonate content

Table 4—Change in bicarbonate (HCO_3) *content and total hardness* (TH) *of a sodium bicarbonate water after addition of lignite, calcium carbonate, and permutite*

Day	$NaHCO_3$ *water*		*After addition of lignite*		*After addition of calcium carbonate*		*After addition of permutite*	
	HCO_3	TH *as* $CaCO_3$	HCO_3	TH *as* $CaCO_3$	HCO_3	TH *as* $CaCO_3$	HCO_3	TH *as* $CaCO_3$
				Parts per million				
Start	310	30						
1			240	21	376	102	544	57
2			214	12	416	126	676	30
3			200	6	438	144	—	—
4			—	—	—	—	806	21
5			200	0	453	156	856	21
6					464	162	892	21
7					468	165	916	18
8							932	15
9							948	15
10							—	—
11							966	15
12							978	15
13							984	15
14							993	15
15							1001	15
21							1010	15

or hardness. The water was then filtered and analysed. Throughout the period of the test the flask was shaken at half-hour intervals during the working day.

The values obtained for bicarbonate and hardness during the test are shown in Table 4 and are plotted against time (in days) in Figure 6. Analyses of the water at the end of each step in the test are given in Table 5 and are represented graphically in Figure 6 at the point on the curve where the respective samples were taken for analysis.

Although in this test the materials, lignite, calcium carbonate, and permutite, were added successively after reaction with the materials already added had ceased, the mineral content of the water at the end of each step was similar to that of the waters obtained in the first series of tests (2a, 2b, and 2c) when a sodium bicarbonate water was in contact with the respective combinations of materials from the start.

In both sets of tests the bicarbonate in solution when base-exchange minerals (permutite) were present was considerably greater than when they were not present. The amount of calcium bicarbonate that could be held in solution reached a saturation point and no more calcium carbonate could be dissolved. This is clearly shown

in the second step of the second test. When, however, calcium is replaced by sodium from base-exchange minerals, much more bicarbonate can be held in solution —as shown in the third step of the second test.

Table 5—Analyses showing changes in mineral content of sodium bicarbonate water after contact first with lignite, then with lignite and calcium carbonate, and finally with lignite, calcium carbonate, and permutite

Constituent	*At start*	*After lignite*	*After lignite and $CaCO_3$*	*After lignite, $CaCO_3$ and permutite*
		Parts per million		
Total Solids ...	289	233	447	972
Loss on ignition	5·2	11	29	29
SiO_2	2·6	2·4	3·0	14
Ca	7·6	—	51	4·1
Mg	2·7	—	9·7	1·2
Na	107	88	111	374
K	4·0	2·4	2·1	16
CO_3	6·9	·0	0	0
HCO_3	282	200	470	1014
SO_4	13	18	19	22
Cl	4·0	4·0	4·0	4·0
NO_3	1·2	—	—	—
TH	30	0	165	15
pH	8·7	7·9	7·5	8·8
Colour	0	35	35	70

CONCLUSIONS

The tests support the hypothesis that carbonaceous material may act as a source of carbon dioxide which, when adsorbed by water, enables the water to dissolve more calcium carbonate. If base-exchange materials are also present to replace calcium with sodium, a still greater amount of bicarbonate can be held in solution and high sodium bicarbonate waters like those in the Coastal Plain result.

If a water-bearing formation lacks any one of the three materials—calcium carbonate, base-exchange minerals, or carbonaceous matter—it is not likely that waters of high sodium bicarbonate content will be found in it. If the formation lacks calcium carbonate, even the carbon dioxide derived from the soil and air cannot be utilized and the water remains low in dissolved mineral matter, as the sand and gravel beds contain very little soluble material except calcium carbonate. Any base-exchange minerals and carbonaceous material in such a formation have no opportunity to act. If the formation lacks base-exchange minerals but contains calcium carbonate and carbonaceous materials, the waters of the formation may be expected to be hard, calcium bicarbonate waters, the amount of calcium bicarbonate in solution depending not only on carbon dioxide derived from the air and soil but also on carbon dioxide evolved by carbonaceous material in the formation. In such a formation, therefore, a calcium bicarbonate water may contain calcium bicarbonate in excess of that equivalent to the amount of calcium carbonate that can be dissolved through the action of carbon dioxide derived from the air and soil.

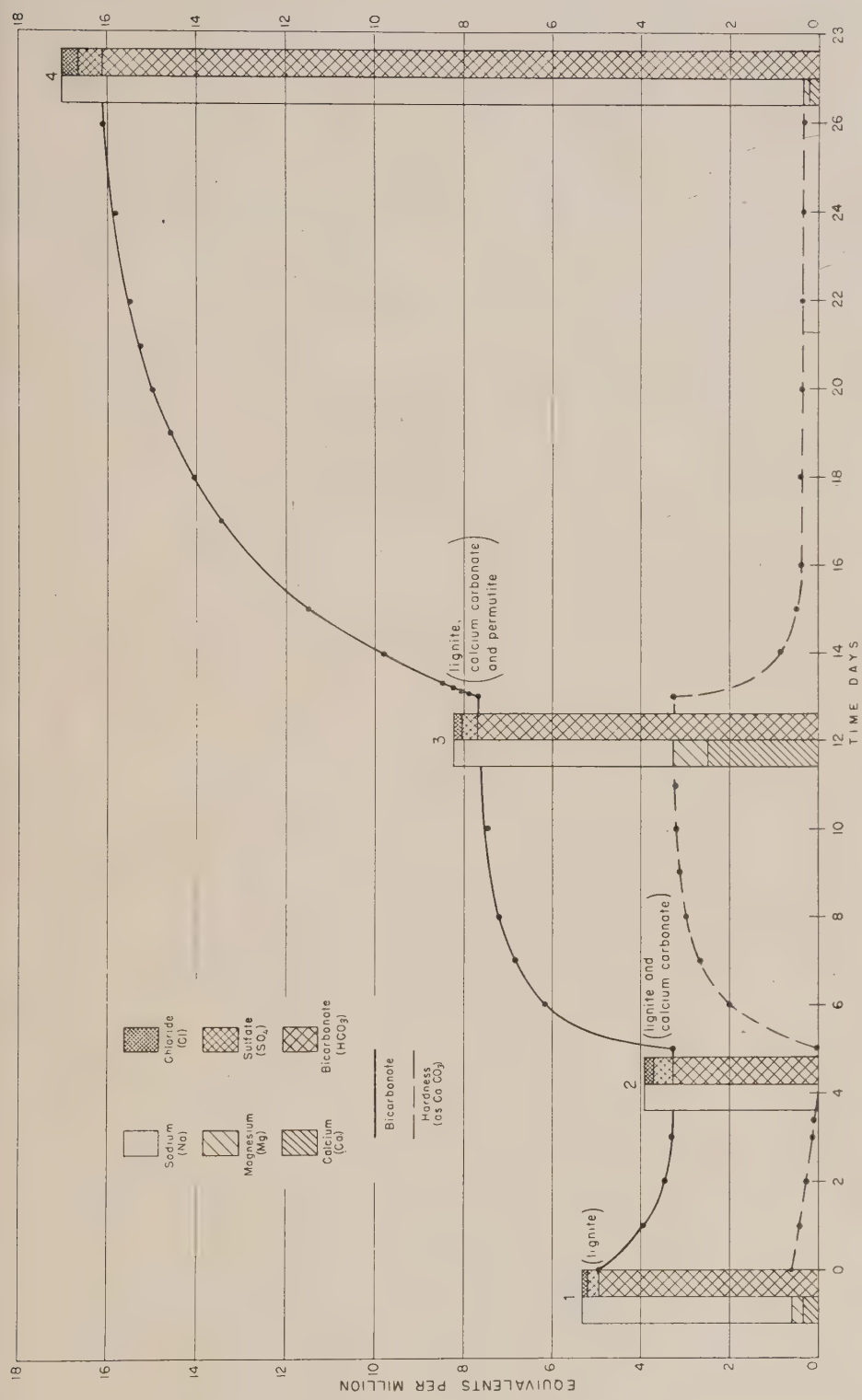


Fig. 6—Change in bicarbonate content and total hardness of a sodium bicarbonate water after addition of (2) lignite, (3) calcium carbonate and (4) permutite.

If a formation contains calcium carbonate and base-exchange minerals but no carbonaceous material, it is to be expected that the shallower waters will be calcium bicarbonate waters, altering with depth to sodium bicarbonate waters and both types of waters having an amount of bicarbonate in solution equivalent to the carbon dioxide content of the waters entering the formation. The depth at which the alteration in character begins to take place differs in different formations but alteration does not usually occur at depths less than 100 ft and in many formations does not occur at depths less than several hundred feet. It is not to be presumed from this fact that base-exchange minerals are necessarily lacking in the shallower materials, but more probably that any base-exchange minerals in them have been exhausted of their capacity to exchange sodium for calcium.

Only in a formation containing all three materials—calcium carbonate, base-exchange minerals, and carbonaceous materials—may waters of high sodium bicarbonate content be expected and these, usually, only at some depth in the formation. Conversely, the occurrence of such waters in a formation may be taken as indicative of the presence of these three materials.

It seems probable that carbon dioxide evolved by carbonaceous material would permeate water in the interstices of the rock materials in its environment and that in order to obtain carbon dioxide it would not be necessary for the waters to come in direct contact with the carbonaceous material. Nor would it be necessary that the carbonaceous material be present in definite, recognizable deposits. Disseminated organic debris in quantities not readily detected without chemical or microscopic aid could also contribute carbon dioxide to water.

REFERENCES

[1] ADAMS, C. S. and SWIMMERTON, A. C.; Solubility of limestone. Amer. Geophys. Union Trans. 1937 **18** 504–507. [2] BOUSSINGAULT, J. B. and LEWY, B.; Sur la composition de l'air confine dans la terre vegetale. Ann. Chim. Phys. 1853 **37** 5–50. [3] CEDERSTROM, D. J.; Genesis of ground waters in the Coastal Plain of Virginia. Econ. Geol. 1946 **41** No. 3 218–245. [4] COLLINS, W. D. and HOWARD, C. S.; Chemical character of waters of Florida. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 596–G, 1928. [5] COOKE, C. W.; Geology of the Coastal Plain of South Carolina. U.S. Geol. Survey Bull. 867, 1936. [6] DARTON, N. H.; U.S. Geol. Survey Geol. Atlas, Norfolk, Va., N.C., Folio No. 80, 1902. [7] FONTAINE, W. M.; The Potomac formation in Virginia. U.S. Geol. Survey Bull. 1896 **145** 147. [8] FOSTER, M. D.; The chemical character of the ground waters of the South Atlantic Coastal Plain. Washington Acad. Sci. J. 1937 **27** 405–412. [9] FOSTER, M. D.; Ground waters of the Houston-Galveston area. Eng. and Ind. Chemistry, Ind. Ed., 1939 **31** 1031–1035. [10] HODGEMAN, C. D.; Handbook of chemistry and physics, 29th ed., p. 359. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co. 1945. [11] JOHNSTON, J.; The solubility-product constant of calcium and magnesium carbonates. Amer. Chem. Soc. J. 1915 **37** 2001. [12] JOHNSTON, J. and WILLIAMSON, E. D.; The complete solubility curve of calcium carbonate. Amer. Chem. Soc. J. 1916 **38** 975–983. [13] LEWIS, J. V.; The evolution of mineral coals, Part 1. Econ. Geol. 1934 **29** 1–38. [14] RENICK, B. C.; Base-exchange in ground water by silicates as illustrated in Montana. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 520–D, 1926. [15] RIFFENBURG, H. B.; Chemical Character of ground waters of the northern Great Plains. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 560–B, 1926. [16] ROBINSON, G. W.; Soils, their origin, constitution and classification. p. 32. London: Thos. Murby and Company 1932. [17] SELLARDS, E. H., ADKINS, W. S. and PLUMMER, F. B.; Geology of Texas. Univ. Texas Bull. 1932 **3232** 573. [18] STEPHENSON, L. W. and VEATCH, J. O.; Underground waters of the Coastal Plain of Georgia. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 341, p. 71, 1915. [19] STEPHENSON, L. W.; The Cretaceous formations of North Carolina. North Carolina Geol. and Econ. Survey, 1923 **5** 7–11. [20] STEPHENSON, L. W., LOGAN, W. N. and WARING, G. A.; The ground water resources of Mississippi. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 576, 1928. [21] TWENHOFEL, W. H.; Treatise on sedimentation, p. 415. Baltimore: Williams and Wilkins Co. 1935.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 49 to 54. Butterworth-Springer, London

Zur Geochemie der Diagenese

I. Das Verhalten von $CaCO_3$ und SiO_2

Carl W. Correns

Mineralogisch-petrogr. und Sedimentpetrogr. Institut der Universität Göttingen

(*Eingegangen 28. April 1950*)

ABSTRACT

The changes, not caused by weathering, in a sediment between its sedimentation and metamorphism are characterized by the word diagenesis. The borderline between diagenesis and metamorphism is arbitrary and a matter of usage of language. It is questionable whether metasomatic changes are to be included.

The discussion of solution and precipitation of SiO_2 and $CaCO_3$ in the sediment is based on the solubility curves of SiO_2-Gel and $CaCO_3$ in pure water at 17°C and in sea water at 20°C. Where $CaCO_3$ is dissolved SiO_2 can be precipitated and vice versa. Silification of wood is also caused by the precipitation of SiO_2 due to the formation of CO_2 in course of the decomposition of wood. The chemical character of the reaction between SiO_2 and $CaCO_3$ in aquatic solutions, for which the participation of H_2CO_3 is necessary, is briefly discussed.

Unter dem Wort Diagenese hat man im Laufe der Zeiten recht verschiedene Dinge verstanden. Ich möchte hier keine historische Entwicklung des Begriffs geben, sondern nur darlegen, wie im Folgenden dieser Begriff verwendet werden soll.

Ich fasse als Diagenese diejenigen Veränderungen eines Sediments zusammen, die es zwischen der Sedimentation und der eigentlichen Metamorphose erleidet und die nicht durch Verwitterung bedingt sind. Die Abgrenzung zur Sedimentation ist begrifflich scharf, aber nachträglich oft schwer zu rekonstruieren. Auch die Grenze gegen die Verwitterung lässt sich noch einigermassen scharf ziehen, wenn wir unter Verwitterung die Veränderung der Gesteine an Ort und Stelle an der Erdoberfläche und durch von der Erdoberfläche bedingte Einflüsse verstehen [4]. Als submarine Verwitterung ("Halmyrolyse" Hummels [11]) würden dann Vorgänge zu bezeichnen sein, bei denen z.B. das Meerwasser aus dem Bodensediment Bestandteile herauslöst, wie das beim Ca [19] und wohl auch bei Si und P [12] der Fall sein kann. Umwandlungen, die im Sediment bereits unmittelbar nach dem Absatz vor sich gehen, wie z.B. die Sulfidbildung im Blauschlick, gehören schon zur Diagenese.

Unsicher ist die Abgrenzung zur Metamorphose. Das liegt in der Natur der Sache, denn die Diagenese ist, wie bereits Milch [13] und neuerdings Eskola [8] betont haben, grundsätzlich nichts anderes als eine Metamorphose. Ich halte die Vorgänge der Diagenese sogar für besonders geeignet, den Anfänger in das Wesen der Metamorphose einzuführen und habe sie deshalb in meinem neuen Lehrbuch [6] bei der Metamorphose behandelt. Andererseits würde es aber dem Sprachgebrauch widersprechen, wenn man Sedimente, die nur diagenetisch verändert sind, wie etwa die Kalksteine der mitteldeutschen Trias, als metamorph bezeichnen würde. Diese Gesteine sind aber nicht nur, wie es der Definition von Twenhofel [18] entsprechen würde, dauernd unter den Druck- und Temperaturbedingungen der Erdoberfläche gestanden, sondern sie haben durch die Bedeckung mit den jüngeren Sedimenten eine, wenn auch geringe, Temperatur- und Druckerhöhung erfahren. Diese Kalke enthalten übrigens Kali- und Natronfeldspäte, die mit Sicherheit im

Sediment neugebildet sind [9]. Die Metamorphose, die diese Gesteine erlitten haben, ist aber bei viel niederen Drucken und Temperaturen erfolgt als bei den gewöhnlich als metamorph bezeichneten Gesteinen. Bei ähnlichen niedrigen Drucken und Temperaturen zeigen die Salze des deutschen Zechsteins bereits hochmetamorphe Erscheinungen, weil sie sehr viel leichter reagieren. Der Grad der Umwandlung hängt eben nicht nur von Druck und Temperatur, sondern auch von der Reaktionsfähigkeit des Materials ab. Ich möchte diese Umwandlungen der Salze nicht mehr zur Diagenese rechnen, sondern den Begriff Diagenese auf eine "schwache" Metamorphose beschränken, d.h. auf Umwandlungen bei niederen Drucken und Temperaturen und in reaktionsträgem Material.

Dabei bleibt noch die Frage offen, ob und wie weit metasomatische Umwandlungen bei niederen Temperaturen und Drucken als Diagenese bezeichnet werden sollen. Auch hier gibt es alle Übergänge von der streng isochemischen Umlagerung, bei der nur Bestandteile des eigenen Gesteins tätig sind, oft mit lokaler Pseudomorphosenbildung, die ja auch eine Art Metasomatose ist, über Einwirkungen der darüber oder darunter liegenden oder sonst benachbarten Gesteine bis zur Zufuhr von fremden Lösungen, z.B. an Spalten.

Die folgenden Betrachtungen über das Verhalten von $CaCO_3$ und SiO_2 bei der Diagenese gelten sowohl für isochemische wie für allochemische (metasomatische) Vorgänge. Sie haben zum Ziel, die Vorgänge zu klären, die zu dem so verbreiteten Auftreten von Kieselbildungen in Kalken führen. Über die Namen dieser Kieselbildungen sind von Tarr [17] Vorschläge gemacht worden, die als allgemeinen Begriff "chert" festsetzen, was im Deutschen zweckmässig mit Hornstein zu übersetzen wäre [4]. "Flint," im Deutschen Feuerstein, sollte nur noch als Bezeichnung für Artefakte erhalten bleiben. Daneben wird sich wohl im Deutschen die Bezeichnung Feuerstein für Hornsteine der oberen Kreide im Sprachgebrauch noch eine Zeitlang halten.

Tabelle 1—Zusammensetzung einiger an Kieselorganismen reicher Tiefseesedimente der Meteorexpedition

Stations-Nr.	*Meerestiefe in m*	*Tiefe im Boden in cm*	*% Kieselorganismen*	*% $CaCO_3$*	*% Ton und Sonstiges*	*Alter*
242 u	5156	68·5–70	61·4	4·1	34·5	glazial
238 u	2787	78·5–80	31·4	17·7	50·9	glazial
247 o	5171	0–2·5	29·3	20·5	50·2	rezent
228 o	2822	0–1·5	24·0	5·4	70·6	rezent
225 u	5164	44–45	17·2	57·2	25·6	glazial
230 o	5024	0–2	16·1	1·1	82·8	rezent
241 u	4075	89·5–91	14·9	74·4	10·7	?
233 o	5010	52·5–54	13·7	14·6	69·7	glazial
247 u	5171	30·5–32	13·3	46·3	40·4	glazial?

Ein grosser Teil dieser Hornsteine ist durch diagenetische Wanderungen von SiO_2, das mit den anderen Gesteinsbestandteilen zugleich sedimentiert wurde, entstanden. Die Meinungsverschiedenheiten beginnen bereits bei der Frage, wie dieser Kieselgehalt in das Sediment hineingekommen ist, ob auf anorganischem Wege durch Ausflocken aus dem Meerwasser oder durch Organismenreste, wie

Diatomeen, Radiolarien, Silikoflagellaten und Kieselspongien. Ich habe bereits 1924 [2] zu zeigen versucht, dass unter den Bedingungen des heutigen Meerwassers SiO_2–Sole in Konzentrationen, die wesentlich grösser als die der heutigen Flusswässer sind, nicht geflockt werden, und MOORE und MAYNARD [14] sind zu demselben Ergebnis gekommen. Es wäre aber sehr erwünscht und ist auch beabsichtigt, die Frage erneut auf Grund der inzwischen fortgeschrittenen Kenntnisse zu bearbeiten. Sicher ist, dass ein grosser Teil des SiO_2 dem Sediment durch Organismen beigemengt wird, und zwar nicht nur kalkigen, sondern auch tonigen Sedimenten. Die Tabelle auf Seite 50 zeigt einige Beispiele des Gehalts an Kieselorganismen in Meteorsedimenten. Dabei sind nur die gröberen Fraktionen ausgezählt worden. Um diesen Fehler auszugleichen, sind bei der Berechnung Volumprozente der Kieselorganismen gleich Gewichtsprozenten gesetzt worden. Das ist natürlich ein etwas rohes Verfahren, es dürfte aber die Verhältnisse annähernd richtig wiedergeben. Das SiO_2 liegt in den Schalen als amorphes wasserhaltiges SiO_2–Gel vor. Solche Gele sind relativ leicht löslich. Schon im Meerwasser werden bei dem sehr langsamen Absinken die Kieselskelette zum Teil aufgelöst, wie wiederholt seit der Valdivia-Expedition (CHUN [1]) nachgewiesen wurde. Aber auch im Sediment muss man mit einer solchen Auflösung rechnen, und zwar wird umsomehr SiO_2 gelöst, je alkalischer die Lösung ist.

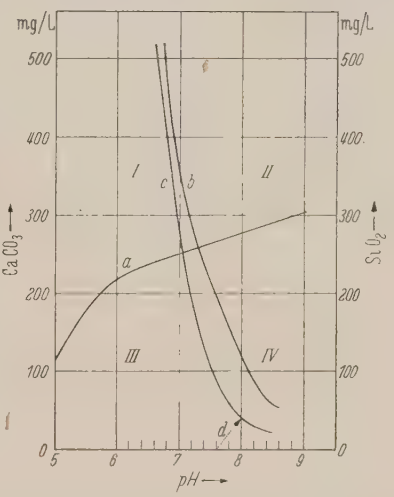


Abb. 1—Löslichkeit von SiO_2–Gel (a), Kalkspat in reinem Wasser (b) und in Meerwasser (c), in Abhängigkeit vom pH–Wert.

In Abbildung 1 habe ich in der Kurve a die Löslichkeit von SiO_2–Gel in dem für die natürlichen Verhältnisse wichtigen Bereich zwischen pH 5 und 9 angegeben (nach CORRENS 1941 [5]). Es handelt sich um die Löslichkeit in reinem Wasser, das im sauren Gebiet, soweit es in der Abbildung dargestellt ist, etwas CO_2 und im alkalischen NH_3 enthielt. Als gelöst wurde diejenige Menge SiO_2 angesehen, die durch ein Ultrafeinfilter hindurchlief. Es ist damit nichts darüber gesagt, wieweit es sich dabei um hochmolekulare polymerisierte Kieselsäure handelt und wie gross der Anteil von sehr fein dispersem Sol ist, da die Grenze nicht scharf zu ziehen ist. Die Löslichkeit hängt ausserdem von dem Zustand des Gels und von der Anwesenheit anderer als in den Versuchen verwendeter Ionen ab. Immerhin weichen die Werte von G. JANDER und HEUKESHOVEN [12], die im stark sauren Gebiet (1/10 n HCl) gewonnen wurden, nicht wesentlich von den in meinen Versuchen bei benachbarten pH–Werten ermittelten ab. Wenn auch die Kurve nur einen ungefähren Anhaltspunkt über die Löslichkeit von SiO_2–Gel gibt, so genügt sie doch für die folgenden Ausführungen, um zu zeigen, unter welchen Bedingungen SiO_2 leicht transportierbar ist.

Wie man aus dem Verlauf der Kurve a entnehmen kann, steigt die Löslichkeit des Kieselgels mit zunehmenden pH–Werten, d.h. mit zunehmender Alkalinität der Lösung. In den mit I und II bezeichneten Feldern findet Ausscheidung von Kieselsäure statt, in den mit III und IV bezeichneten Auflösung. Wenn man ein Kieselgel mit einer Lösung von bestimmtem pH behandelt, so wird sich beim Auflösen auch der pH–Wert etwas ändern, und zwar wird bei einem etwas niedrigeren

pH–Wert die Löslichkeitskurve erreicht, weil Alkali verbraucht wird. Wird eine solche gesättigte Lösung durch Zusatz einer Säure (z.B. Kohlensäure, die im Boden oder Sediment durch Zersetzung organischer Substanz durch Bakterien entwickelt werden kann) in Richtung auf niedere pH–Werte verändert, so wird die Löslichkeitsgrenze erreicht, und es fällt SiO_2 aus. Umgekehrt kann die Produktion von NH_3 im Boden oder Sediment, wie sie durch Bakterientätigkeit ebenfalls vorkommen kann, vor allem dort, wo stickstoffhaltige Substanz, Eiweiss, u.a. über die Kohlehydrate überwiegt und Sauerstoff fehlt, zur Auflösung von vorhandenem Kieselgel, z.B. von Diatomeen- usw. schalen, führen. Solche Auflösungs-und Wiederausscheidungsvorgänge sind in Ackerböden nicht selten beobachtet [3], [7]. Sie sind auch in den Sedimenten unter geeigneten Bedingungen zu erwarten, worauf schon 1924 [2] hingewiesen wurde. Wir wissen seitdem durch die Untersuchungen ZoBells [22], dass die Zahl der Bakterien im Meeresboden sehr gross ist, viel grösser als im angrenzenden Meerwasser. Die durch ihre Tätigkeit bedingte NH_3–Produktion bewirkt die Umbildung eines Sediments aus Kieselschalen unter Auflösung der kleineren und dünneren Schalen und Schalenteile zu einem Kieselgestein, z.B. Radiolarit. Ausscheidung von SiO_2 kann in Tongesteinen zur Bildung von Kieselkonkretionen (Kieselgallen) führen, wenn etwa in einem Verwesungszentrum CO_2 gebildet und dadurch Kieselgel ausgeschieden wird, das später zu feinkristallinem Quarz umkristallisiert. Die Bildung von Quarzkristallen in Tonen, wie sie z.B. in Keupertonen an der mittleren Weser vorkommen, dürfte durch schwach übersättigte echte Lösungen erfolgen, ebenso wie das Weiterwachsen von Quarzkörnern in Quarziten.

Auch in Kalken finden wir neugebildete, meist mikroskopisch kleine Quarzkristalle und in manchen Fällen auch eine Durchtränkung des Gesteins mit Opal oder sehr feinkörnigem Quarz (Kieselkalke). Viel häufiger wird jedoch Kalk von Quarz und seinen Varietäten (besonders Chalzedon und Quarzin), z.T. auch von Opal verdrängt. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich das Kalziumkarbonat gegenüber Lösungsmitteln gerade umgekehrt verhält wie das SiO_2–Gel. Beim $CaCO_3$ sind die wahren Löslichkeitsverhältnisse sehr genau bekannt. Sie hängen im wesentlichen von der CO_2–Tension ab. Zum Vergleich mit der Kieselgelkurve habe ich in Abbildung 1 die Löslichkeitskurven für die Kalkspatmodifikation des Kalziumkarbonats nach Tilmans und Schäperklaus (aus Pia [15]) für 17° C in reinem Wasser (Kurve b) und für Meerwasser von 20° C nach Wattenberg und Timmermann [21] (Kurve c) in Abhängigkeit vom pH eingetragen. Für Aragonit von gleicher Korngrösse wie Kalkspat ist die Löslichkeit 6–8% höher. In den Feldern I und III wird Kalziumkarbonat aufgelöst, in den Feldern II und IV ausgeschieden. Wenn eine Lösung mit niederem pH–Wert Kalk aufnimmt, wird die Lösung alkalischer; ein Pfeil deutet (nach Wattenberg [19]) die Richtung der Veränderung der Lösung in einem solchen Falle an (d).

Die Auflösung von Kalk im Meerwasser spielt bei der Bildung der Tiefseesedimente eine wichtige Rolle, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Die Löslichkeitsverhältnisse sind aber auch von grosser Bedeutung für die Umbildung der lockeren Kalksedimente zu festen Kalksteinen. Sehr feine Kalkteilchen sind leichter löslich als grobe, ja sogar als grobe Aragonitkristalle [20]. Sie können aufgelöst werden, während die grösseren Kristalle wachsen. Ferner können Änderungen im CO_2–Gehalt der Porenlösung zur Auflösung und Wiederausscheidung von Kalk führen und damit zur Verfestigung. Durch Entweichen von CO_2, z.B. beim Erwärmen in sehr flachem Wasser oder bei zeitweisem Austrocknen, muss Kalk ausgeschieden werden. Frisch gebildete kalkhaltige Sedimente können auf

diese Weise rasch erhärten. Werden solche Gesteine durch Wellenwirkung wieder zerstört, so können sie in mehr oder weniger abgerollten Bruchstücken in das neu entstehende fast gleichaltrige Sediment eingebettet werden. Solche Aufarbeitungserscheinungen sind im Muschelkalk der mitteldeutschen Trias nicht selten. Die Löslichkeitskurve des $CaCO_3$ kann ausser durch das Entweichen von CO_2 beim Erwärmen oder Verdunsten auch dadurch erreicht werden, dass durch Bakterientätigkeit NH_3 gebildet wird. In tonigen Sedimenten können so um Zersetzungszentren Kalkkonkretionen gebildet werden.

Nachdem wir bis jetzt die Auflösung und Ausscheidung von Kieselgel und von Kalk für sich betrachtet haben, soll im folgenden das gegenseitige Verhalten in Gemengen an Hand der Kurven der Abbildung erläutert werden. Wir gehen zunächst aus von einer Lösung, die an Kalk und Kieselsäure untersättigt ist, deren Konzentrationspunkte für diese Stoffe also im Felde III liegen. Wenn solche Lösungen in Berührung mit einem Gestein, das Kalk und Kieselgel enthält, stehen, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Die eine Möglichkeit ist, dass die Lösung soviel Kieselsäure aufnimmt, dass die Löslichkeitskurve von SiO_2 erreicht wird und SiO_2 ausfällt, während $CaCO_3$ weiter in Lösung geht. Das ausfallende SiO_2 kann also an Stelle des in Lösung gehenden Kalziumkarbonats ausgeschieden werden. Die andere Möglichkeit ist, dass die Löslichkeitskurve von Kalziumkarbonat früher erreicht wird als die des SiO_2–Gels. Dann wird Kalk ausgeschieden, SiO_2 weiter gelöst. Es können also jetzt z.B. Nadeln von Kieselschwämmen aufgelöst und durch Kalziumkarbonat ersetzt werden, wie das schon Rauff [16] beobachtet hat. Man wird annehmen können, dass aus Lösungen, die im Gleichgewicht mit dem Kalk stehen und deshalb keinen Kalk ausscheiden können, sich die Ca-freien Albitfeldspäte bilden, die bei der Diagenese von Kalken auftreten. Bei weiterer Aufnahme von Kieselsäure kann im Feld IV die Löslichkeitskurve von SiO_2–Gel erreicht und auch SiO_2 ausgeschieden werden. Es ist aber auch möglich, dass eine Lösung im Felde III oder IV durch die Entwicklung von Kohlensäure zu niedrigeren pH–Werten hin wandert und die Löslichkeitskurve von SiO_2 erreicht, so dass SiO_2 ausgeschieden wird. Dieser Fall ist ganz analog der Behandlung einer Alkalisilicat-(Wasserglas-) lösung mit Säure, bei der je nach der Konzentration Kieselsol oder -gel ausfällt. Solche Vorgänge möchte ich für die Entstehung der sogenannten verkieselten Hölzer in Anspruch nehmen. Das im Sediment sich zersetzende Holz liefert Kohlensäure, die hinzutretenden alkalischen SiO_2–Lösungen, bei denen in der Natur das Alkali-Ion meist Na oder K sein dürfte, geben ihre Kieselsäure ab. Je nach den Konzentrationen der Lösungen wird kristalliner Quarz wachsen oder Kieselgel ausgeschieden. Das Gel kann später zu Quarz bezw. Chalzedon, Quarzin, *etc.* umkristallisieren.

Es ist auch möglich, dass eine Porenlösung im Gestein durch die Produktion von NH_3 alkalischer wird. Dann muss Kalziumkarbonat ausfallen. Es können dabei auch andere Karbonate entstehen, deren Löslichkeitskurven nicht eingetragen sind, oder Mischkristalle, wie Breunnerit. Kleine Dolomit-Rhomboeder, die man nicht selten in Sedimenten findet, dürften ebenfalls auf diesem Wege entstanden sein. Auch in Kieselsedimenten, z.B. Radiolariten, findet man gelegentlich Karbonatrhomboeder [2].

Zum Schluss mag noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass aus den Kurven der Abbildung nur hervorgeht, unter welchen Bedingungen SiO_2 und $CaCO_3$ in Lösung gehen oder ausfallen. Es ist aber nicht möglich, aus der Kombination dieser Kurven etwas über den Reaktionsmechanismus zwischen SiO_2 und $CaCO_3$ auszusagen, wie er bei der Verkieselung von Kalken, d.h. bei der Pseudomorpho-

senbildung von SiO_2 nach $CaCO_3$ auftritt. Hierüber und über den entgegengesetzten Vorgang der Verkalkung von Kieselspongien hat bereits Rauff [16] Formeln angegeben. Er stellt sich vor, dass SiO_2 mit Kalziumkarbonat $CaSiO_3$ bilde, das unter dem Einfluss von Kohlensäure zerfiele. Die Schreibweise von Rauff ist heute veraltet, und es scheint mir weder nötig noch zweckmässig zu sein, die intermediäre Bildung von Kalziumsilicat anzunehmen, da dessen Bildung nie beobachtet wurde. Man könnte also den Vorgang folgendermassen formulieren (s.a. [4]):

$$[CaCO_3]+H_2SiO_3+H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^-+H_2O+[SiO_2].$$

Dabei ist auf der linken Seite die Dissoziation der Kiesel- und Kohlensäure nicht berücksichtigt, auf der rechten nur die erste Dissoziationsstufe der H_2CO_3, deren Konstante ja um 10^4 grösser ist als die der zweiten. Die Ausscheidung des SiO_2 kann auch als eine Polymerisation der H_2SiO_3 gedeutet werden.

$$H^+ + HSiO_3^- \rightleftharpoons SiO_2 + H_2O.$$

H_2SiO_3 ist hier als Typus einer niedermolekularen Kieselsäure, SiO_2 als Endprodukt der Polymerisation aufgefasst. Es ist bekannt, dass in Gegenwart von H–Ionen die Polymerisation begünstigt wird, siehe z.B. [10].

Ganz ähnlich muss auch bei der Einwirkung von Alkalisilikat die Anwesenheit von Kohlensäure gefordert werden:

$$[CaCO_3]+Na_2SiO_3+3H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+}+4HCO_3^-+2Na^++[SiO_2].$$

Diese Übersichtsgleichungen sind noch nicht experimentell bestätigt, sie haben wenigstens den Vorteil, dass sie zeigen, in welcher Richtung die Vorgänge ablaufen und welche Ionen dabei eine Rolle spielen. So geht aus den oben angegebenen Formeln hervor, dass im sauren Gebiet die Reaktion nach rechts, d.h. zum Niederschlag von SiO_2, und im alkalischen Gebiet nach links zur Bildung von Kalziumkarbonat führt.

Literatur

[1] Chun, C.; Aus den Tiefen des Weltmeeres. Jena: 1910. [2] Correns, C. W.; Beiträge zur Petrographie und Genesis der Lydite (Kieselschiefer).—Mitt. d. Abt. Erz., Salz- und Gesteinsmikroskopie, Preuss. Geol. L. A. Berlin: 1924. [3] Correns, C. W. und Schlünz, F. K.; Z. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenk. 1936 **44** 316–326. [4] Correns, C. W.; In Barth-Correns-Eskola 'Die Entstehung der Gesteine.' Berlin: 1939. [5] Correns, C. W.; Chemie der Erde 1940 **13** 92. [6] Correns, C. W.; Einführung in die Mineralogie. Berlin-Heidelberg-Göttingen: Springer 1949. [7] Engelhardt, W. v; Chemie der Erde 1940 **13**. [8] Eskola, P.; In Barth-Correns-Eskola 'Die Entstehung der Gesteine.' Berlin: 1939. [9] Füchtbauer, H.; Heidelberger Beitr. Mineral. u. Petrograph. 1950 **2** 235–254. [10] Goubeau, J. und Warncke, R.; Z. anorg. Chem. 1949 **259** S. 109. [11] Hummel, K.; Geol. Rundsch. 1922 **13**. [12] Jander, G. und Heukeshoven, W.; Z. anorg. Chem. 1931 **201** 361–382. [12] Koczy, F.; Naturw. 1950 **5**. [13] Milch, L.; 'Die Umwandlung der Gesteine', in Salomon, W.; Grundzüge der Geologie 1. Stuttgart: 1924. [14] Moore, E. S. und Maynard, J. E.; Econ. Geol. 1929 **24**. [15] Pia, J. v; Kohlensäure und Kalk. Die Binnengewässer 13. Stuttgart: 1933. [16] Rauff, H.; Paläospongiologie. Stuttgart: 1893/94. [17] Tarr, W. A.; Terminology of the chemical siliceous sediments.—Report of the Committee on Sedimentation for 1937/38. Washington: Nat. Res. Counc. 1938. [18] Twenhofel, W. H.; Principles of Sedimentation. New York and London: McGraw-Hill 1939. [19] Wattenberg, H.; Wiss. Ergebn. d. Dtsch. Atl. Exped. "Meteor" 1925–1927 (8) 1933. [20] Wattenberg, H.; Fortschr. Mineral., etc. 1936 **20** 168–195. [21] Wattenberg, H. und Timmermann, E.; Ann. Hydrograph. 1936, p. 23. [22] ZoBell, Claude E.; J. Sed. Petrolog. 1938 **8** 10–18.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, pp. 55 to 69. Butterworth-Springer, London

Das Calcit - Wollastonitgleichgewicht

ALLAN DANIELSSON
Skelleftehamn, Schweden

(*Eingegangen 7. April 1950*)

ABSTRACT

The four-phase equilibrium $CaCO_3$ (calcite) + SiO_2 (quartz) = $CaSiO_3$ (wollastonite) has been recalculated on the basis of modern thermodynamical data. Under ideal state-conditions and without considering the rock pressure the following relations are obtained between carbon-dioxide pressure and temperature at equilibrium:

$$\log p = 7{\cdot}48 - 4636\,T^{-1} + 0{\cdot}498 \log T - 0{\cdot}84 \times 10^{-3}\,T + 0{\cdot}037 \times 10^{5}\,T^{-2}$$
$$(273^\circ\,\mathrm{K} - 848^\circ\,\mathrm{K})$$

$$\log p = 11{\cdot}61 - 4603\,T^{-1} - 1{\cdot}107 \log T - 0{\cdot}155 \times 10^{-3}\,T - 0{\cdot}258 \times 10^{5}\,T^{-2}$$
$$(858^\circ\,\mathrm{K} - 1030^\circ\,\mathrm{K})$$

Considering the deviation of carbon dioxide from the ideal state and the influence of rock pressure the following relation is obtained at equilibrium :

$$\log p = -\frac{\triangle G^\circ_T}{2{\cdot}303\,RT} - \frac{1}{2{\cdot}303}\int_1^p \left(\frac{z-1}{p}\right)_T dp + \frac{\pi \times 0{\cdot}104}{T}$$

R = gas-constant
T = temperature °K
π = pressure of the rock
p = pressure of carbon dioxide
z = compressibility factor

The use of wollastonite as an indicator of the temperature-pressure range of the metamorphism of silicious limestones is discussed with special reference to the influence of temperature, carbon-dioxide pressure and rock pressure on $\triangle G$. It is found that in the temperature range 250 — 350° C a variation of the temperature with 10° C, of the rock pressure with 1·000 atm and of the carbon dioxide pressure from 2 — 1 atm, all have about the same specific influence on $\triangle G$. Consequently it is not thermodynamically correct to emphasize the influence of rock pressure on the reaction above in comparison with the other variables.

From a thermodynamical point of view the presence of wollastonite under the conditions of equilibrium would show a temperature-range of the metamorphism of 280 — 850° C. The lower limit may be about 60° lower at high rock pressures. The error of the low limit is estimated to ± 20° C. The higher limit depends upon the choice of maximal value of the carbon-dioxide pressure of the system (~5000 atm). The middle range of the temperature-range is judged to be the most probable for the reaction. The very high equilibrium pressures at the higher temperatures of the above mentioned range make the probability of obtaining equilibrium smaller. At the lower temperature eventual repressions of the reaction may occur and therefore a smaller probability for the lower part of the temperature range is obtained.

The absence of wollastonite is no real indication of exceeding the lower limit of the temperature range. Beside the eventual repression of the reaction just mentioned judgement is influenced by the porosity-conditions and the eventual presence of retrograd metamorphism.

The possibility of deplacement of carbon dioxide by diffusion gives practically the same lower limit of temperature and at the same time increases the probability of formation of wollastonite on the whole. Besides a greater probability for the reaction in the lower part of the temperature range is obtained.

It must be pointed out that the temperature conditions mentioned are necessary but not sufficient for wollastonite-formation.

EINFÜHRUNG

Als V. M. GOLDSCHMIDT [5] das (pT)- Diagramm für das Vierphasengleichgewicht

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

vorlegte, ging er von der NERNSTEN-Näherungsformel für die heterogenen Gasgleichgewichte aus. Diese lautet:

$$\log p = \frac{-Q}{4{\cdot}571T} + 1{\cdot}75 \log T + C \qquad (1)$$

wobei p = Druck in atm
T = Temp in °K
Q = Molentalpie in Cal
C = eine chemische Konstante.

GOLDSCHMIDT setzte folgende Werte in die Gleichung ein.

$Q = 25300$ Cal $\qquad C = 3{\cdot}2$

Vorausgesetzt, dass thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, müsste nach Gleichung (1) die Wollastonitbildung in natürlicher Umgebung zwischen 400–850° C liegen. (Abbildung 4, Kurve a). In der Literatur wird im allgemeinen 500° C als untere Grenze nach Goldschmidts Diagramm angegeben. Bei 500° C ist jedoch der Gleichgewichtsdruck nach Gleichung (1) ~ 12 atm. Diese Abweichung kann auf einer Fehldeutung beruhen, da nämlich $\log p \sim 1$ bei 500° C ist. N. L. Bowen [2] hat bereits früher auf diesen Fehler hingewiesen.

Goldschmidts Berechnungen, die den Auftakt zur thermodynamischen Behandlung geologischer Prozesse bildeten, haben stets einen wesentlichen Platz bei der Diskussion über den Temperaturbereich der Metamorphose eingenommen. In den Lehrbüchern von T. F. W. Barth, C. W. Correns und P. Eskola [1], W. Eitel [4] und F. J. Turner [20] wird Goldschmidts Kurve angeführt. Ich möchte hier darauf aufmerksam machen, dass die Deutung dieser Kurve nach Barth-Correns-Eskola [1, S. 315] zu Missverständnissen führen kann. Die Autoren schreiben:

" Zuerst steigt die Reaktionstemperatur, also die Umwandlungstemperatur des Systems, stark mit dem Druck, weil sich das grosse Volumen des gasförmig befreiten Kohlendioxyds geltend macht. Allmählich wendet sich die Kurve und wird mehr parallel der Druckachse, da das Gas schon zu einem relativ kleinen Volumen komprimiert und seine weitere Kompressibilität herabgesetzt ist." Goldschmidts Gleichung setzt voraus, dass die Aktivität der Kohlensäure gleich ihrem Druck ist. Mit anderen Worten, dass die Kohlensäure bei allen Drucken den Gesetzen eines idealen Gases folgt. Daher ist es nicht richtig, von einer verminderten Kompressibilität zu sprechen. Im übrigen zeigt es sich, dass verminderte Kompressibilität sich in entgegengesetzter Richtung auswirkt und einen steileren Anstieg der Kurve bewirkt.

Bowen [2] hat in seinen umfangreichen Arbeit über die Metamorphose von Kalksteinen und Dolomiten 13 Gleichgewichte angegeben, die innerhalb gewisser Temperatur-Druckbereiche vorkommen können. Die Dissoziationskurve für Dolomit ist auf Daten von Eitel [3] basiert. Nur eine Kurve ist durch thermodynamische Berechnungen aufgestellt worden: das Wollastonitgleichgewicht nach Goldschmidt. Die übrigen Kurven sind nach Goldschmidts Kurve schematisch eingepasst.

Ungefähr vierzig Jahre sind verflossen, seit Goldschmidt sein Kurvendiagramm veröffentlichte. Die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme war damals nicht bekannt. Daten für die Berechnung der Korrektion für die Aktivitätsänderung der Kohlensäure bei Druckänderungen waren nicht vorhanden. Schliesslich waren die Entalpiewerte mit verhältnismässig grosser Unsicherheit behaftet. Es schien mir daher von Bedeutung, eine Neuberechnung der Kurve mit Hinsicht neuerer Anschauungen und Daten durchzuführen. Damit soll eine sichere Grundlage für weitere Erörterungen des Problems der Wollastonitbildung gegeben werden.

Gleichgewichtsberechnung ohne Rücksicht auf die Einwirkung des Druckes auf den Reaktionsverlauf

Zeichenerklärung:

G = Freie Energie nach Gibbs	Cal/Mol
$G°$ = „ „ „ „	Cal/Mol (Normalzustand)
H = Entalpie	Cal/Mol
C_p = spez. Wärme	Cal/Mol Grad (bei konst. Druck)
p = Druck	atm
T = Temperatur	°K
z = Kompressibilitätsfaktor	
a = Aktivität	

Der Berechnung zu Grunde liegende Grössen.

C_p:

$CaSiO_3$ (Wollastonit) $= 26{\cdot}64 + 3{\cdot}60 \cdot 10^{-3}T - 6{\cdot}52 \cdot 10^{5}T^{-2}$
(273° K – 1450° K, 0·5 %) Kelley [10]

CO_2 $= 10{\cdot}55 + 2{\cdot}16 \cdot 10^{-3}T - 2{\cdot}04 \cdot 10^{5}T^{-2}$
(273° K – 2500° K, 1·5%) Kelley [10]

$CaCO_3$ (Calcit) $= 24{\cdot}98 + 5{\cdot}24 \cdot 10^{-3}T - 6{\cdot}20 \cdot 10^{5}T^{-2}$
(273° K – 1200° K, 2%) Kelley [10]

SiO_2 (Tieftemp. Quarz) $= 11{\cdot}22 + 8{\cdot}20 \cdot 10^{-3}T - 2{\cdot}70 \cdot 10^{5}T^{-2}$
(273° K – 848° K, 0·5%) Kelley [10]

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \Delta C_p = 0{\cdot}99 - 7{\cdot}68 \cdot 10^{-3}T + 0{\cdot}34 \cdot 10^{5}T^{-2}$$

$$\Delta H_T - \Delta H_{298\cdot1} = \int_{298\cdot1}^{T} \Delta C_p dT = 0{\cdot}99\,T - 3{\cdot}84\cdot10^{-3}T^2 - 0{\cdot}34\cdot10^5 T^{-1} + 156 \quad (2)$$

$\Delta H_{298\cdot1}$ in der Gleichung (2) wird aus den Entalpiewerten folgender Reaktionen berechnet:

$CaCO_3$ (Calcit) $= CaO + CO_2$ (3) $\Delta H_{293\cdot1} = 42310 \pm 80$ Cal (3)

Roth, Berendt und Wirths [18]

$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$ (Wollastonit) (4) $\Delta H_{298\cdot1} = -21250 \pm 130$ Cal (4)

Torgesson und Sahama [21]

In der Gleichung (3) kann $\Delta H_{293\cdot1} = \Delta H_{298\cdot1}$ gesetzt werden. Die Differenz beträgt höchstens 5 Cal.

Demnach beträgt $\Delta H_{298\cdot1}$ in Gleichung (2) 21060 Cal

$$\Delta H = 21216 + 0{\cdot}99\,T - 3{\cdot}84\cdot10^{-3}T^2 - 0{\cdot}34\cdot10^5 T^{-1} \quad (5)$$

$$\frac{\delta\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{\delta T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} - \left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{298\cdot1} = \int_{298\cdot1}^{T} -\frac{\Delta H dT}{T^2} = 21216T^{-1} - 0{\cdot}99\,lnT + 3{\cdot}84\cdot10^{-3}T - 0{\cdot}17\cdot10^5 T^{-2} - 66{\cdot}49 \quad (6)$$

$\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{298\cdot1}$ ergibt sich aus der Gleichung

$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$ unter Anwendung folgender Entropiewerten:

$S_{298\cdot1}$:	$CaSiO_3$ (Wollastonit)	$= 19{\cdot}6 \pm 0{\cdot}2$	Kelley [9]
	CO_2	$= 51{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$	
	$CaCO_3$ (Calcit)	$= 22{\cdot}2 \pm 0{\cdot}2$	
	SiO_2 (Tieftemp. Quarz)	$= 10{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$	

$\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{298\cdot1} = 32{\cdot}25$

$$\Delta G^\circ = 21216 - 34{\cdot}24T - 0{\cdot}99\,TlnT + 3{\cdot}84\cdot10^{-3}T^2 - 0{\cdot}17\cdot10^5 T^{-1} \quad (7)$$

$\Delta G = \Delta G^\circ + RTlna = \Delta G^\circ + RTlnp$

bei $\Delta G = 0$ ergibt sich

$$\log p = 7{\cdot}48 - 4636T^{-1} + 0{\cdot}498\log T - 0{\cdot}84\cdot10^{-3}T + 0{\cdot}037\cdot10^5 T^{-2} \quad (273^\circ\,K - 848^\circ\,K) \quad (8)$$

Bei der Umwandlungstemperatur für die Umwandlung Hochtemperatur – Tieftemperaturquarz 573° C bei 1 atm Druck ist der Gleichgewichtsdruck der Reaktion (8) ungefähr 500 atm. Die Änderung der Umwandlungstemperatur des Quarz bei Druckänderungen ist relativ gering. Nach Barth-Correns-Eskola ([1], S.20) ist $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0215$ Grad/atm. Bei dem oben angegebenen Druck wird daher die Umwandlungstemperatur des Quarzes auf 585° C geschätzt.

Für die Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse oberhalb der Umwandlungstemperatur von Quarz (573° C) werden folgende Daten zugrunde gelegt:

C_p:

SiO_2 (Hochtemp. Quarz) $= 14{\cdot}41 + 1{\cdot}94\cdot10^{-3}T$ (575° C – 1600° C, 0·5%) (Kelley [10]).

Die Integrierung wird für 846° K ausgeführt und ΔH_{846} wird erhalten durch Addition des Entalpiewertes für die Umwandlung, — 290 Cal [10] zu dem ΔH_{846} Wert der aus Gleichung (5) erhalten wird. $\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{846}$ ergibt sich direkt aus Gleichung (7).

Die weiteren Berechnungen werden in Analogie zu obigen ausgeführt und ergeben:

$$\log p = 11{\cdot}61 - 4603T^{-1} - 1{\cdot}107\log T - 0{\cdot}155\cdot10^{-3}T - 0{\cdot}258\cdot10^5 T^{-2} \quad (858^\circ\,K - 1030^\circ\,K) \quad (9)$$

Im (pT)-Diagramm sind die Gleichungen (8) und (9) in der Kurve b, (Abbildung 4) wiedergegeben. Aus Gleichung (8) geht hervor dass $T_{p_{CO_2}} = 1$ atm $= 280^\circ$ C ist.

ERÖRTERUNGEN DER FEHLER IN DEN BERECHNETEN (pT) BEZIEHUNGEN

Der Erörterung der Fehlermöglichkeit obiger Berechnung sollen die Fehlergrenzen der angewendeten thermodynamischen Daten, wie sie aus den Originalveröffentlichungen hervorgehen, zu Grunde gelegt werden.

Für die Berechnung des Totalfehlers wird Gleichung (8) in folgende Glieder eingeteilt (in Klammern).

$$\log p = (7{\cdot}48) - (4636\,T^{-1}) + (0{\cdot}498 \log T - 0{\cdot}84 \cdot 10^{-3} T + 0{\cdot}037 \cdot 10^{5} T^{-2}).$$

Der relative Fehler der Summe der Ausdrücke im letzten Glied, die aus den C_pWerten errechnet worden ist, wird auf 2% geschätzt.

Der relative Fehler des Ausdruckes 7·48 ist gleich dem relativen Fehler im Faktor 34·24 aus der Gleichung (7). Den Faktor 34·24 erhält man als Differenz zwischen $66{\cdot}49 - \left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{298{\cdot}1}$, wobei 66·49 die Integrationskonstante der Gleichung (6) ist, deren relativer Fehler auf 1% geschätzt wird.

Der Fehler im Ausdruck $\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{298{\cdot}1}$ wird aus folgender Beziehung berechnet:

$$\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{298{\cdot}1} = \left(\frac{\Delta H}{T}\right)_{298{\cdot}1} - \Delta S$$

wobei $\Delta H_{298{\cdot}1} = 21060 \pm 300$ und $\Delta S_{298{\cdot}1} = 38{\cdot}4 \pm 0{\cdot}6$ ist woraus folgt

$$\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{298{\cdot}1} = 32{\cdot}25 \pm 1{\cdot}5$$

Der Fehler des Ausdruckes 7·48 in Gleichung (8) ist also $\sim \pm 0{\cdot}4$.

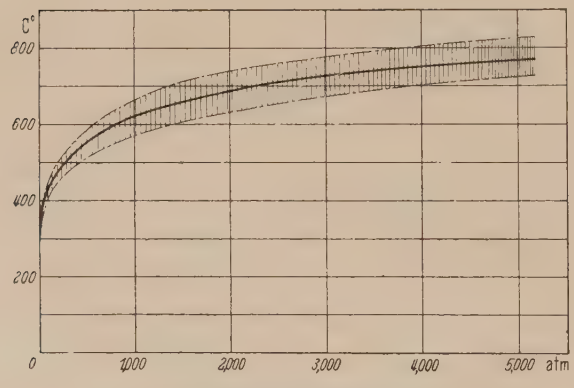


Abb. 1—Kurve nach Gleichungen 8 und 9 mit Streuungsbereich.

Der relative Fehler im Ausdruck 4636 T^{-1} ist gleich dem relativen Fehler des Wertes 21216 in Gleichung (5), der wiederum dem relativen Fehler von $\Delta_{298.1} = \sim 1{\cdot}2\%$ gleichzusetzen ist.

Der Fehler des Ausdruckes 7·48 in der Gleichung (8) ist überwiegend. Der Fehler im Ausdruck 4636 T^{-1} liegt um 0·1 innerhalb des Temperaturbereiches von 250–575° C, wobei dessen Vorzeichen entgegengesetzt dem Fehlers im Ausdruck 66·49 zu setzen ist. Der Fehler der Summe der Ausdrücke in der zweiten Klammer kann im Vergleich zu der Grössenordnung der übrigen Fehler vernachlässigt werden. Der totale Fehler des $\log p$ Ausdruckes wird auf Grund obigen Berechnungen auf $\pm 0{\cdot}3$ geschätzt.

Das Streuungsbereich der Gleichungen (8) und (9) wird graphisch in Abbildung 1 wiedergegeben. (Vorausgesetzt, dass die gleichen Umstände für Gleichung (8) und (9) gelten). Wegen der grossen Druckerhöhung bei steigender Temperatur entspricht der relative Fehler des Druckes wesentlich geringeren Fehlerwerten der Temperatur.

Für $p_{CO_2} = 1$ atm ergibt sich ein Temperaturwert von $280 \pm 20°$ C.

Vergleich mit experimentell bestimmten Werten

Es hat nicht an Versuchen gefehlt das Calcit-Wollastonit Gleichgewicht experimentell zu studieren.

W. Jander [8] konnte in einer Mischung $CaCO_3/SiO_2 = 1/10$ bei 700° C eine Umsetzung feststellen. G. Hüttig und E. Rosenkranz [6] bestimmten bei 620° C und 685° C in einer molaren Mischung von Calcit und Quarz einen CO_2-Druck, der höher lag als der entsprechende Dissoziationsdruck des reinen Calciumkarbonates.

W. Maskil, G. H. Whiting und W. E. S. Turner [13] dagegen konnten bei ihren Versuchen im Temperaturbereich von 500°–900° C nicht entscheiden, ob eine Druckerhöhung im Verhältnis zum Dissoziationsdruck von Calciumkarbonat vorlag.

P. Niggli [14] zeigte, dass sich zwischen 850° und 900° C bei Atmosphärdruck Calciumorthosilikat bildete.

C. Kröger und K. Illner [11], [12] bestimmten den Kohlensäuredruck verschiedener Mischungsverhältnisse von Calcit und Quarz und erhielten $p_{CO_2} = 1$ atm bei ungefähr 570° C. Sie zeigten ebenfalls, dass das Gleichgewicht reversibel war. Für $\Delta H_{293 \cdot 1}$ erhielten sie $30 \cdot 2 \pm 0 \cdot 2$ kcal, indem graphisch $\log p$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ eingesetzt wurde.—In erster Annäherung ist die Neigung der Kurve ein Mass für den Mittelwert von ΔH im berührten Temperaturbereich ($\Delta H = 28 \cdot 0$ kcal im Bereich 415°–560° C). Unter Anwendung des Nernsten Näherungssatzes, wobei die chemische Konstante aus der Dissoziationswärme für $CaCO_3$ [17] und aus den gefundenen Versuchswerten der Gleichgewichtsdrucke für den Zerfall von $CaCO_3$ ermittelt wurde, ist d. $\Delta H_{293 \cdot 1}$ berechnet worden.—Die starke Abweichung dieses Wertes von den vorher bekannten soll teils auf einer Bildung von Mischkristallen und teils auf der schlechten Anwendbarkeit der Nernsten Näherungsformel in diesem Zusammenhang beruhen.

Krögers und Illners Untersuchungen über das Calcit-Wollastonit Gleichgewicht repräsentieren wohl die zuverlässigsten erhältlichen experimentellen Daten, und es scheint daher angebracht, die Resultate näher zu erörtern, zumal der von beiden Verfassern erhaltene Gleichgewichtsdruck stark von dem hier auf thermodynamischen Wege errechneten abweicht.

Unter Anwendung von Krögers und Illners Gleichgewicht (1 atm 570° C), soll nun $\Delta H_{298 \cdot 1}$ unter Berücksichtigung der bekannten Entropie und C_p Werte berechnet werden, um zu sehen, wie gross die Abweichung von dem in diesem Aufsatz benutzten Werte ist.

Bei bekannten Werten für Gleichgewichtsdruck und Entropie einer Reaktion bei gegebener Temperatur errechnet sich ΔH_T nach

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T$$

$$\frac{\Delta G^\circ_T = RT \ln p}{\Delta H_T = RT \ln p + T \cdot \Delta S_T} \qquad (10)$$

Wird Krögers und Illners Wert $T_{p_{CO_2} = 1} = 570°$ C eingesetzt so ist nach Gleichung (10)

$$\Delta H_{843} = 843 \cdot \Delta S_{843}.$$

Aus Kelleys zusammengefassten Daten [9], [10] wurden die für die Berechnungen nötigen Entalpie- und Entropiewerte durch Interpolation erhalten:

	$CaSiO_3$	CO_2	$CaCO_3$	SiO_2
$H_{843} - H_{298 \cdot 1}$	14243	5996	13881	8068
$S_{843} - S_{298 \cdot 1}$	26·40	11·09	25·71	14·77

Hieraus und unter Anwendung der oben angeführten Entropiewerte ($S_{298\cdot1}$) ergibt sich $\Delta S_{843} = 35{\cdot}4 \pm 0{\cdot}6$ und weiter $\Delta H_{843} = 29851$ cal. Wird dieser Wert in die Formel $\Delta H_{843} - \Delta H_{298\cdot1} = -1710$ (aus obigen Daten) eingesetzt, erhält man schliesslich

$$\Delta H_{298\cdot1} = 31560 \pm 500 \text{ cal.}$$

Dieses Resultat stimmt gut überein mit dem Wert, den Kröger und Illner durch Auswertung der Ergebnisse nach der Nernsten Näherungsformel erhielten. Die Abweichung kann demnach nicht durch Fehler im Berechnungsgange erklärt werden.

Der gefundene hohe Entalpiewert liegt ganz und gar ausserhalb der Fehlergrenze für den Entalpiewert $\Delta H_{298\cdot1} = 21.06$ kcal dieses Aufsatzes, der aus den experimentell gewonnen Entalpiewerten der Reaktionen

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \text{ und}$$
$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \text{ (Wollastonit) berechnet wurde.}$$

Es muss daher angenommen werden, dass die von Kröger und Illner auf Grund von Versuchsdaten gewonnenen Beziehungen für (pT) nicht dem Calcit-Wollastonit Gleichgewicht entsprechen und der Verfasser kann nicht mit den Schlussfolgerungen von Kröger und Illner: "Die Druckeinstellungen erfolgen dann auch bei diesen hohen Umsetzungsgraden zum wahren Calcit-Wollastonit Gleichgewicht" übereinstimmen.

In ihrem Aufsatz über Katalysatoren zeigen Kröger und Illner, dass der einzige wirksamme Mineralisator Wasser ist. Es ist daher schwer, die Reaktion zu beschleunigen, da das Vorhandensein von Wasser die Beurteilung auf Grund von der Bildung von wasserhaltigen Silikaten unterschiedlicher Zusammensetzung erschwert.

Es kann in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass die Übereinstimmung zwischen dem thermodynamisch berechneten Gleichgewicht und dem experimentell gefundenen für den Zerfall von $CaCO_3$ sehr gut ist. Die, ausser für die Berechnung von dem Zerfall des Calcits, angewandeten thermodynamischen Grössen sind in diesem Fall die Entalpie für die Reaktion $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$ (Wollastonit) sowie die C_p und Entropiewerte für $CaSiO_3$ (Wollastonit) und Quarz. Es ist anzunehmen, dass die letzteren Werte von gleicher Qualität wie die obigen sind. Beim Zerfall des Calcits, wo die Reaktionsprodukte eindeutig sind und Gleichgewichtstemperaturen relativ höher liegen, sind die Möglichkeiten für genauere Versuchsausführungen etwas günstiger.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die gegebenen Versuchsdaten keine genaueren Aussagen betreffs des Gleichgewichtsdruckes gemacht werden können. Es zeigt sich jedoch, dass Wollastonit mit Kohlensäure reagieren kann und dadurch die Voraussetzung für einen rückläufigen Reaktionsverlauf gegeben ist. Es sei hier zum Vergleich angegeben, dass M. J. Zawadski und W. Szamborska [22] fanden, dass keine Vereinigung von ZnO und CO_2 zu $ZnCO_3$ stattfindet und daher auch kein Gleichgewicht beim Zerfall von $ZnCO_3$ erreicht werden kann. Die Aktivierungsenergie $\sim$ 48 kcal ist hierbei auch grösser als die Reaktionswärme, $\sim$ 17 kcal.

Berechnung unter Berücksichtigung der Einwirkung des Druckes auf den Reaktionsverlauf

Korrektion für Kohlensäure Abweichung vom idealen Gasgesetz

$$\frac{\delta \Delta G}{\delta p} = \Delta V = \frac{zRT}{p}$$

Abb. 2a — Kompressibilitätsdiagramm nach E. F. Obert.

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \int_1^p \left(\frac{z}{p}\right)_T dp = \Delta G^\circ_T + RT \ln p_T + RT \int_1^p \left(\frac{z-1}{p}\right)_T dp$$

Bei Gleichgewicht erhalten wir:

$$\log p_T = -\frac{\Delta G^\circ_T}{2{\cdot}303\,RT} - \frac{1}{2{\cdot}303\,RT} \int_1^p \left(\frac{z-1}{p}\right)_T dp \qquad (11)$$

Das Kompressibilitätsdiagramm und die thermodynamischen Korrektionen für CO_2, teilweise auf experimentellen Wege erhaltenen Versuchsdaten basiert, sind von

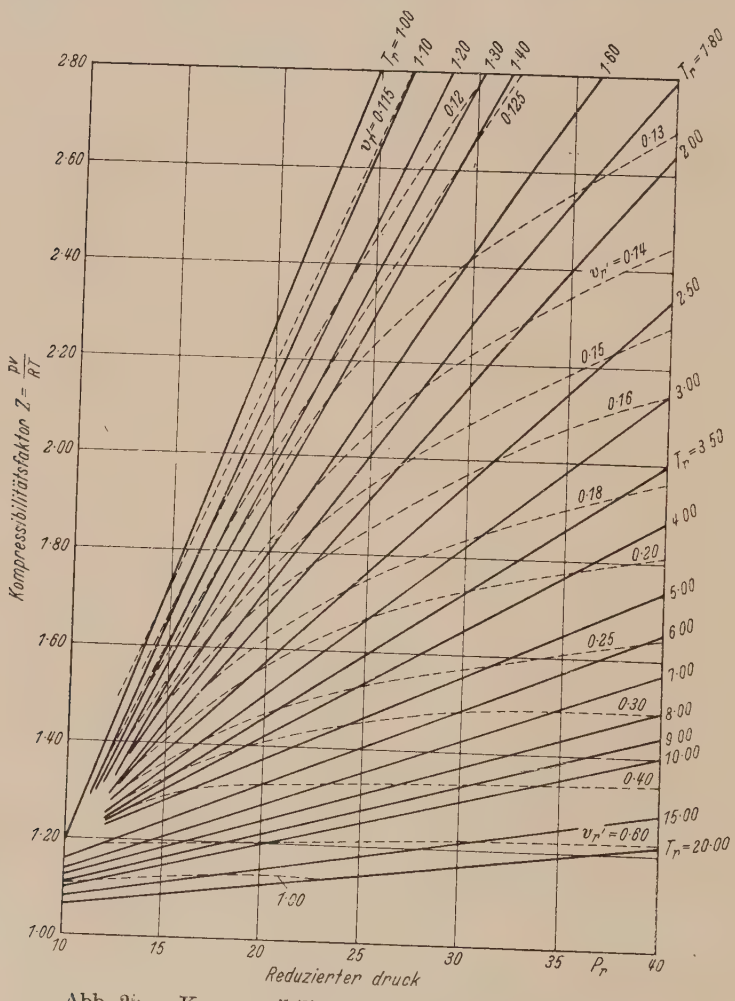


Abb. 2b — Kompressibilitätsdiagramm nach E. F. OBERT.

R. L. SWEIGERT, P. WEBER und R. C. ALLEN [19] zusammengestellt worden. Es werden jedoch hierbei lediglich Druckbereiche bis max 3000 lb/sq in. ~ 220 atm berücksichtigt, also unzureichend für die hier vorkommenden Druckbereiche.

Den Berechnungen des Verfassers ist ein Kompressibilitätsdiagramm (Abbildung 2), das liebenswürdigenweise von Prof. OBERT, *Northwestern University, Evanston, Ill.*, zur Verfügung gestellt wurde, zu Grunde gelegt. Dieses Nomogramm, reduzierte Drucke bis zu 40 umfassend, ist teilweise mit Hilfe der Daten anderer Gase aufgestellt worden. Die Zuverlässigkeit wird jedoch als zufriedenstellend für dieses Anwendungsgebiet angesehen. Mit Hilfe obiger Diagramme wurde z_T Abhängigkeit von p berechnet und daraus $\left(\frac{z-1}{p}\right)_T$ als Funktion von p aufgestellt (Abbildung 3). Hieraus dann durch graphische Integration

$$\int_1^p \left(\frac{z-1}{p}\right)_T dp.$$

Durch " trial and error " ist die Kurve *b* (Abbildung 4) Punkt für Punkt korrigiert worden, wodurch Kurve *c* erhalten wurde.

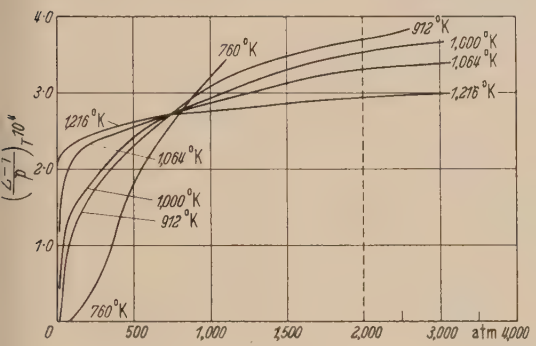


Abb. 3 — $\left(\frac{z-1}{p}\right)_T$ als Funktion von p.

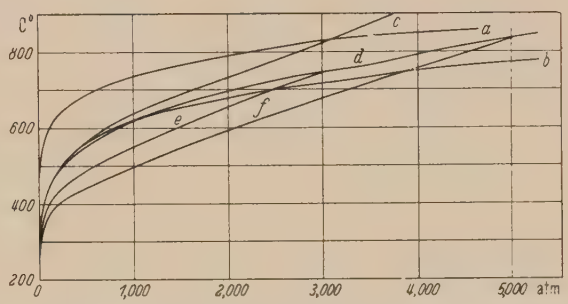


Abb. 4 — Gleichgewichtsdiagramme
a GOLDSCHMIDTS Kurve
b Kurve nach Gleichungen 8 und 9
c Kurve nach Gleichungen 11.
d Kurve nach Gleichungen 12 $\pi = p_{CO_2}$.
e Kurve nach Gleichungen 12 $\pi = 3000$ atm.
f Kurve nach Gleichungen 12 $\pi = 5000$ atm.

Wie bereits eingangs hervorgehoben wurde, führt eine verminderte Kompressibilität der Kohlensäure mit dem Druck zu einem steileren Verlauf der Kurve als demjenigen der Kurve für den idealen Gaszustand. Dass die Kurven der Abbildung 4 die Form von " Dampfdruckskurven " haben, hängt mit dem heterogenen Gleichgewicht zusammen. Der Beitrag durch die gebildete Kohlensäure zu ΔG ist ja eine lineare Funktion von lnp_{CO_2}.

Korrektion für die Einwirkung durch die Änderung von ΔG, hervorgerufen durch Volumenverminderung der festen Stoffe während des Ablaufes der Reaktion.— Durch Integrierung von $\frac{\delta \Delta G}{\delta p} - \Delta V$ unter Berücksichtigung aller Faktoren erhält man

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RTlnp_T + RT \int_1^p \left(\frac{z-1}{p}\right)_T dp + \int_1^\pi \Delta v_T dp \qquad (12)$$

wobei

$$\Delta\ v_T = \text{Molvol}_{\text{Wollastonit}} - \text{Molvol}_{\text{Calcit}} - \text{Molvol}_{\text{Quarz}} \quad \text{und}$$

π = der Druck, dem die festen Stoffe während der Reaktion ausgesetzt sind, ist.

Es fehlt jedoch an sicheren Unterlagen für die genaue Bestimmung von $\Delta\, v(pT)$. Hierzu benötigt man die Kenntnis der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kompressibilitätsfaktoren sowie die Temperaturabhängigkeit der Kubischen Ausdehnungskoeffizienten.

Die Kompressibilitätszahl K, definiert als die relative Volumenänderung eines Körpers bei einer Druckänderung von 1 dyn cm^{-2}, ist für Calcit und Quarz innerhalb des Druckbereiches 0–125 Megabar bestimmt. Folgende Werte wurden erhalten: $1{\cdot}36 \cdot 10^{-12}$ resp. $2{\cdot}70 \cdot 10^{-12}$ dyn cm^{-2} (nach Adams, siehe Niggli [14], S. 438ff). K wird kleiner bei Drucksteigerung. Adams gibt für Calcit und Quarz für die Verminderung von K-Werte bei einem Druck von 10 000 Megabar von 6 resp. 17% an. Durch Temperatursteigerung wird die Kompressibilität erhöht. Man nimmt aber in der Regel an, dass bei den im Erdinneren vorkommenden zusammengehörenden Drucken und Temperaturen K mit der Tiefe abnimmt.

Für eine erste Annäherung kann die Druck- und Temperaturabhängigkeit von K vernachlässigt werden. Es zeigt sich bei Berechnung, dass die Kompressibilität bei festen Körpern bei Drucken bis 5000 atm eine Volumenänderung von weniger als 1% bedeutet.

Die Kenntnis der Grössenordnung der Kubischen Ausdehnungskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit ermöglicht die Abschätzung der Volumenänderung bis zu $\sim 1\%$ bei einer Temperaturänderung von $\sim 500°$.

Kompressibilität und thermisch bedingte Ausdehnung wirken entgegengesetzt. Dadurch wird die totale Volumenveränderung für eine Komponente kleiner, wenn beide Faktoren gemeinsam einwirken, als wenn nur einer der beiden Faktoren wirksam ist. Da die Korrektion nur für den Unterschied der Molvolumen der auf beiden Seiten der Reaktionsformel vorkommenden festen Körpern eingesetzt wird, kann die Kompressibilität und Volumenausdehnung vernachlässigt werden. $\Delta v(Tp)$ kann dann gleich Δv gesetzt werden und das Integral $\int_1^{\pi} \Delta v_T(Tp)\, dp = \pi \Delta v$.

Aus dem *Handbook of Chemistry and Physics* (1949) wurden die Werte für die spez. Volumen entnommen und Δv wird daraus zu $-\ 19{\cdot}68$ cm^3/gmol bestimmt.

Bei Gleichgewicht erhält man

$$\log\ p = -\frac{\Delta G^\circ_T}{2{\cdot}303\ RT} - \frac{1}{2{\cdot}303} \int_1^{p} \left(\frac{z-1}{p}\right)_T dp + \frac{\pi.0{\cdot}104}{T} \qquad (13)$$

In Abbildung 4 sind die (pT)-Diagramme nach Gleichung (13) für verschiedene auf die festen an der Reaktion beteiligten Stoffe einwirkende Drucke wiedergegeben. Bei Kurve *d* ist der wirksame Druck gleich dem Gleichgewichtsdruck der Kohlensäure gesetzt, während die Kurven *e* und *f* einen konstanten wirksamen Druck von 3 000 resp. 5 000 atm voraussetzen. Die Kurven *e* und *f* fallen mit der Kurve *d* zusammen, wenn der Kohlensäuredruck den angenommenen äusseren Druck übersteigt. Die

Kurve *d* ist durch die sog. " trial and error " Methode konstruiert worden, d. h. für eine bestimmte Temperatur wird der entsprechende Druckwert berechnet. Die erhaltenen Werte werden korrigiert, entsprechend der Abweichung vom idealen Gasgesetz für Kohlensäure und für Volumen verminderung der festen Stoffe. Diese Operationen werden fortgesetzt bis die eingesetzten Druckwerte denselben Wert erhalten wie sie sich aus Gleichung (13) ergeben. In gleicher Weise sind die Kurven *e* und *f* berechnet worden, wobei aber die Korrektion der Volumenverminderung der festen Stoffe, die unabhängig von p_{CO_2} ist, in ΔG° einbezogen worden ist.

Mit Rücksicht auf die Streuung der (pT) Beziehungen für die unkorrigierten Druckwerte in Abbildung 1 möchte man den ausgeführten Druckkorrektionen untergeordnete Bedeutung beimessen. Doch schien es mir wichtig, ein Begriff der Grössenordnung dieser Korrektionen zu erhalten, um eventuelle falsche qualitative Schlussfolgerungen, wie eingangs erwähnt, auszuschliessen. Durch die ausgeführten Korrektionsberechnungen werden schliesslich die Beziehungen zwischen der Einwirkung von Druck und Temperatur auf das Reaktionsgleichgewicht verdeutlicht.

Die Wollastonitbildung als Indikator des Druck-Temperaturbereiches für die Metamorphose von Kieselsäurehaltigen Kalksteinen

Bei den in der Literatur vorkommenden Diskussionen des (pT)-Diagrammes nach Goldschmidt fehlt es des öfteren an einer genaueren Differenzierung zwischen Gesteinsdruck und Kohlensäuredruck. Eitel [4] gibt zum Beispiel in der Koordinatenachse für den CO_2-Druck gleichzeitig die diesem Druck entsprechende Tiefe unter der Erdoberfläche an. Ramberg [16] spricht von Kohlensäuredruck, der den Gesteinsdruck nicht aushält, womit gemeint ist, dass Kohlensäure durch das Gestein diffundieren kann. Ein Zusammenhang zwischen Kohlensäuredruck und Gesteinsdruck besteht jedoch nur insofern, als aus Festigkeitsgründen hohe Gesteinsdrücke erforderlich sind, um hohe Kohlensäuredrucke aus halten zu können. Welche Kohlensäuredrucke überhaupt möglich sind (bei Tiefen bis zu 20 km), ist schwer zu beurteilen. Es bestehen verwickelte Zusammenhänge zwischen der Art der Porosität und der Festigkeit der Gesteine bei den herrschenden Drucken und Temperaturen.

Im folgenden wird die Metamorphose unter gewissen schematischen Annahmen erörtert.

Das Gestein ist dicht genug um eine Diffusion der Kohlensäure während der Reaktion zu verhindern.—Eine Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion ist, dass eine gewisse endliche Porosität in Gestein vorhanden ist. Die Volumverminderung der festen Reaktionsprodukte ist ja kleiner als das Volumen der gebildeten Kohlensäure bei Gleichgewichtsdruck. Der Menge des gebildeten Wollastonits muss daher ein gegebenes Verhältnis der Porosität und Temperatur entsprechen.

Im Falle des Gleichgewichtes kann das (pT)-Diagram in Abbildung 4 als Unterlage für die Diskussion dienen. Die Kurve *d* gilt, wenn die festen Stoffe dem Gleichgewichtsdruck der Kohlensäure ausgesetzt sind. Die Kurven *c*, *e* und *f* entsprechen konstanten Gesteinsdrücken von 0, 3000 und 5000 atm.

Aus Tabelle 1 geht hervor, wie die Gleichgewichtstemperatur für $p_{CO_2} = 1$ atm sich mit steigenden Gesteinsdruck ändert.

Aus Kurve *d* wird die Maximumtemperatur für einen bestimmten Kohlensäuregleichgewichtsdruck im Erdinneren (Gesteinsdruck < Kohlensäuregleichgewichtsdruck) erhalten. Die Kurvenscharen *c*, *e* und *f* zeigen inwieweit der Gesteinsdruck auf das Gleichgewicht einwirkt. Diese Kurvenscharen, möglicherweise mit weiteren

Kurven versehen, können als Nomogramm für Bestimmung der (pT) Beziehungen der Reaktion bei gewissen angenommen Geotemperatur-Druckverhältnissen angewendet werden. Dieses wird durch ein Beispiel veranschaulicht. Es soll bestimmt werden, wie der Kohlensäuregleichgewichtsdruck sich ändert, wenn Gesteinsdruck

Tabelle 1

Gesteinsdruck Atm	*Temperatur ° C*	*Gesteinsdruck Atm*	*Temperatur ° C*
0	280	3000	240
1000	270	5000	220

und -Temperatur der von ADAMS aufgestellten Kurve folgen (NIGGLI [15], S. 422). Ein Gesteinsdruck von beispielsweise 3000 atm entspricht einer Geotemperatur von ~290° C. Aus der Kurve *d* kann man den für diese Temperatur entsprechenden Gleichgewichtsdruck ablesen. Nach demselben Verfahren mit variierenden Gesteinsdrucken im Ansatz ist Abbildung 5 aufgestellt worden. Diese gibt an, wie der Gleichgewichtsdruck sich im Verlauf der Geotemperaturkurve nach ADAMS ändert. $p_{CO_2} = 1$ atm wird unter den obigen Voraussetzungen bei einer Tiefe im Erdinneren von ~10 km erreicht. Aus Abbildung 5 geht hervor, dass verhältnismässig geringe Gleichgewichtsdrücke bei einer solchen Geotemperaturmetamorphose erhalten werden. Es gibt daher Voraussetzungen für die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes, denn der hohe Gesteinsdruck und der verhältnissmässig niedrige Kohlensäuredruck erhöhen die Wahrscheinlichkeit für ein diffusionsfreies System.

Unter der Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichtes und der Abwesenheit von reaktionshemmenden Faktoren wird das Vorhandensein von Wollastonit in kieselsäurehaltigen Kalksteinen auf Temperaturen von > 280° C deuten. Abwesenheit, oder besser, nicht beobachteter Wollastonit beweist aber nicht,

Tabelle 2

Temp ° C	*Druck/CO_2 Atm*	*Porenvolumen %*	*Gebildet Wollastonit Volumprozent*	*Rel. Wahrscheinlichkeit für Entdeckung*
280	1	0·1	0·000088	2
360	10	0·1	0·00077	8
465	100	0·1	0·0066	36
280	1	1	0·00088	9
360	10	1	0·0077	38
465	100	1	0·066	163
280	1	10	0·0088	42
360	10	10	0·077	178
465	100	10	0·66	750

dass der Marmor nicht Temperaturen von > 280° C ausgesetzt war. Der eventuell gebildete Wollastonit kann in so kleinen Mengen auftreten und sich der Beobachtung entziehen, wenn die ursprüngliche Hohlräume im Kalkstein von äusserst geringen Ausmasse waren. Ausserdem kann bei sinkender Temperatur eine rückläufige Metamorphose eintreten.

In Tabelle 2 wird die maximale Menge Wollastonit angegeben, die sich in einem für Kohlensäure dichten System bei verschiedenen Temperaturen und Porositäten bilden kann. Das Mengenverhältnis $CaCO_3$: SiO_2 wurde dabei so gewählt, dass die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes angenommen werden kann.

Bei der in der Tabelle angegebenen Wahrscheinlichkeit für die Erkennung des gebildeten Wollastonits wurde davon ausgegangen, dass die Beobachtungen im Mikroskop an Dünnschliffen gemacht werden. Die Wahrscheinlichkeit die Kristalle zu erkennen ist daher in der ersten Approximation proportionell zum Flächenausmass der Kristalle und daher proportionell zu $v^{2/3}$, wobei v das Volumen darstellt. Aus Tabelle 2 geht hervor, wie die Wahrscheinlichkeit der Entdeckung von Porosität und Temperatur abhängt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass bei tieferer Temperatur gebildeter Wollastonit in sehr dichtem Marmor sich der Beobachtung entzieht. Das wird umso mehr wahrscheinlich, wenn der gebildete Wollastonit in disperser Form auftritt.

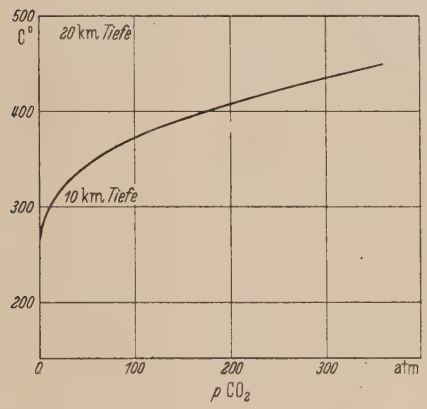


Abb. 5.

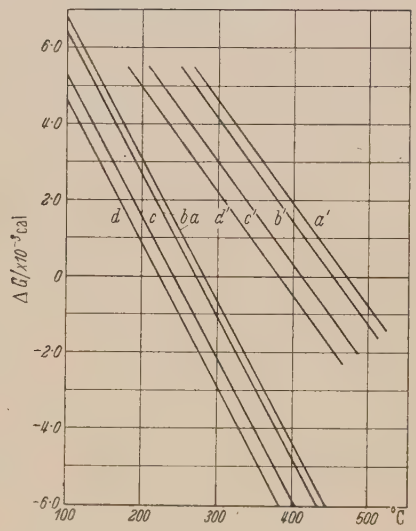


Abb. 6.

Abb. 5 — CO_2 – Gleichgewichtsdruck bei Geotemperaturkurve nach Adams.

Abb. 6 — $\triangle G$ als Funktion von T bei verschiedenem Gestein- und Kohlensäuredruck.

	Gesteindruck	Kohlensäuredruck		Gesteindruck	Kohlensäuredruck
a	0 atm	1 atm	a'	0 atm	100 atm
b	1000 atm	1 atm	b'	1000 atm	100 atm
c	3000 atm	1 atm	c'	3000 atm	100 atm
d	5000 atm	1 atm	d'	5000 atm	100 atm

Das Gestein hat eine solche Porosität, dass die Kohlensäure während der Reaktionszeit vom Reaktionsgebiet wegdiffundieren kann.—Da in diesem Fall kein Gleichgewicht vorliegen kann, wird der Diskussion die Änderung von ΔG mit Temperatur, Kohlensäure- und Gesteinsdruck zu Grunde gelegt. In Abbildung 6 wird ΔG als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Kohlensäure und Gesteinsdrucken wiedergegeben. $\Delta G°$ ändert sich innerhalb der berührten Temperaturgebiete mit der Temperatur linear, da die linearen Ausdrücke in der Gleichung (7) überwiegen. ΔG wird demnach ebenfalls linear vom T abhängen, da die Ausdrücke die zu $\Delta G°$ addiert werden, $RTlnp$ und der Ausdruck für den Gesteinsdruck, linear von T abhängen.

Der Kohlensäuredruck an einem bestimmten Ort in kieselsäurehaltigen Kalksteinen kann entweder ganz oder teilweise aus der am Orte entwickelten Kohlensäure stammen oder von ausserhalb des Systemes gebildeter Kohlensäure stammen

(z. B. von Kontaktzonen mit so hohen Temperaturen, dass Dissociation des Kalksteines eintreffen kann). Welche Drucke in solchen Systemes auftreten können, ist vom Diffusionswiderstand und der Reaktiongeschwindigkeit abhängig.

Aus den Gleichungen (12) und (7) sind folgende Beziehungen von ΔG zu den drei Variabeln erhalten.

$$\left|\frac{\delta\ \Delta\ G}{\delta\ \pi}\right| = \Delta V \qquad \left|\frac{\delta\ \Delta\ G}{\delta\ p_{CO_2}}\right| = \frac{RT}{p_{CO_2}}$$

$$\left|\frac{\delta\ \Delta\ G}{\delta\ T}\right| = -\ 35{\cdot}23 - 0{\cdot}99\ lnT + 7{\cdot}68 \cdot 10^{-3}T + Rln p_{CO_2}$$

Hier aus geht hervor, dass Änderungen, innerhalb des Temperaturbereiches 250°–350° C, der Temperatur mit $\sim 10°$ C, des Gesteinsdruckes mit ~ 1000 atm und des Kohlensäuredruckes von 2 zu 1 atm den gleichen spezifischen Einfluss auf ΔG haben. Aus thermodynamischen Gründen kann es daher nicht angebracht sein, den Einfluss des Gesteinsdruckes auf die Reaktion vor den anderen beiden Variabeln hervorzuheben. Ramberg [16] gibt an dass bei einem Gesteinsdruck bei 35 km Tiefe und einer Temperatur von 350° C die Reaktion eintreten wird, wenn die Kohlensäure dem eigenen Partialdruck ausgesetzt ist (Ramberg setzt dabei die Gleichgewichtstemperatur $p_{CO_2} = 1$ atm zu ungefähr 500° C). Wie der Ausdruck " Partialdruck der Kohlensäure " in diesem Zusammenhang zu deuten ist, wird von Ramberg nicht näher erörtert. Bei gegebenen Temperaturen und Gesteinsdrucken den Verlauf der Reaktionen anzugeben, ist nur möglich, wenn genaue Angaben über den vorliegenden Kohlensäuredruck vorliegen.

Sowohl die vorhandene Möglichkeit zur Diffusion als auch der diffusionslose Zustand führen praktisch zu gleichen thermodynamisch möglichen Temperaturbereichen für die Metamorphose. Bei Möglichkeit zur Diffusion wird jedoch die Wahrscheinlichkeit zur Wollastonitbildung erhöht. Es herrschen dann für die Kinetik günstigere Zustände, und die Gefahr für eine rückläufige Metamorphose ist jedenfalls in der Reaktionzone gering.

Zusammenfassung

Das Vorkommen von Wollastonit unter Umständen, die auf Gleichgewichtsverhältnisse deuten, lassen bei der Metamorphose auf einen Temperaturbereich von 280°–850° C schliessen. Die untere Grenze kann mit maximal etwa 60° bei hohen Gesteinsdrücken nach unten verschoben werden. Der Fehler des unteren Grenzwertes wurde zu $\pm$ 20° C berechnet. Der obere Grenzwert hat qualitativ einen anderen Charakter als der untere Grenzwert und beruht auf die Wahl des maximalen Wertes für den im System herrschenden Kohlensäuredruck (~ 5000 atm). Der mittlere Bereich innerhalb des angegebenen Temperaturbereiches ist als meist wahrscheinlich für den Ablauf anzusehen. Die ausserordentlich hohen Gleichgewichtsdrucke bei den höheren Temperaturen innerhalb des angegebenen Bereiches vermindern die Wahrscheinlichkeit für Gleichgewichtseinstellung. Bei den tieferen Temperaturen innerhalb des angegebenen Bereiches können sich eventuelle Reaktionshemmungen geltend machen. Dadurch wird eine geringere Wahrscheinlichkeit für den tieferen Teils des Temperaturbereiches erhalten. Das Nichtvorhandensein von Wollastonit darf nicht zur Deutung führen, dass die Temperatur nicht den unteren Grenzwert überschritten hat. Ausser den angedeuteten Reaktionshemmungen wird die Beurteilung durch die oben angeführten Gesichtspunkte über die Bedeutung der Porosität und der rückläufigen Metamorphose beeinflusst.

Die Möglichkeit zur Entweichung der Kohlensäure durch Diffusion gibt praktisch denselben unteren Grenzwert der Temperatur der Wollastonitbildung und führt zu der Folgerung, dass ausser einer grösseren Wahrscheinlichkeit zur Wollastonitbildung überhaupt, der Bereich der niedrigen Temperatur in grösseren Umfange für die Wollastonitbildung verantwortlich ist.

Die Abwesenheit von Wollastonit im regionalmetamorphen Marmor sollte nach thermodynamischer Beurteilung auf eine Metamorphostemperatur von tiefer als 400° C, wie aus GOLDSCHMIDTS Berechnungen hervorgeht, deuten. Die Vermutung einer tieferen Metamorphostemperatur wurde bereits von RAMBERG [16] ausgesprochen. RAMBERG nimmt dabei an, dass unter Voraussetzung der Diffusion der Kohlensäure, der Gesteindruck der wichtigste Faktor für die Möglichkeit des Reaktionsablaufes bei diesen niedrigem Temperaturen ist. Es konnte hier jedoch gezeigt werden, dass thermodynamisch der Reaktionsablauf bei verhältnismässig niedrigem Temperaturen auch bei geringen Gesteinsdrücken möglich ist.

Es soll schliesslich nochmals hervorgehoben werden, dass der angegebene Druck-Temperatur bereich eine notwendige Bedingung, aber nicht mit Sicherheit die alleinige Voraussetzung für die Wollastonitbildung ist. Untersuchungen von R. JAGITSCH [7] über die Diffusion im festen Zustand und ihre Temperaturabhängigkeit zeigen, wie unendlich langsam, auch nach geologischem Masstab gerechnet, sich diese Vorgänge abspielen.

Es scheint daher wahrscheinlich, dass die Wollastonitbildung besonders bei tieferer Temperatur auch von der Anwesenheit von Wasserdampf abhängig ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die auf thermodynamischen Wege berechneten (pT) Beziehungen noch eine kinetische Kalibrierung erfordern, um ein Bild der Vorgänge in absolutem Masse zu erhalten.

Wenn thermodynamische Daten auch für andere Gleichgewichte (Metamorphose von kieselsäurehaltigen Kalksteinen und Dolomiten) vorliegen, können deren Beziehungen aufgestellt werden. Es sind dann Voraussetzungen gegeben für die Aufstellung einer relativen (pT) Skala für die Metamorphose.

LITERATUR

[1] BARTH, T. F. W., CORRENS, C. W., ESKOLA, P.; Die Entstehung der Gesteine. 1939. [2] BOWEN, N. L.; J. Geol. 1940 **48**. [3] EITEL, W.; Neues Jahrb. f. Min. Beilage, Band LI. 1925. [4] EITEL, W.; Physikalische Chemie der Silikate. 1940. [5] GOLDSCHMIDT, W. M.; Vidensk. Skr. I mat.-natur.-vet. kl. 1912 **22**. [6] HÜTTIG, G., ROSENKRANZ, E.; Z. Elektrochem. 1929 **35** 308. [7] JAGITSCH, R.; Ark.-min. och geol. 1949 **1** No. 2 und 3. [8] JANDER, W.; Z. anorg. Chem. 1927 **163** 20. [9] KELLEY, K. K.; U.S. Bur. of Mines Bull. 434 1941. [10] KELLEY, K. K.; U.S. Bur. of Mines Bull. 476 1949. [11] KRÖGER, C., ILLNER, K. W.; Z. anorg. Chem. 1936 **229**. [12] KRÖGER, C., ILLNER, K. W.; Z. anorg. Chem. 1939 **240**. [13] MASKIL, W., WHITING, G. H., TURNER, W. E. S.; Trans. Soc. Glas. Technol. 1932 **16** 94. [14] NIGGLI, P.; Z. anorg. Chem. 1916 **98** 303. [15] Kristalle und Minerallagerstätten. 1947. [16] RAMBERG, H.; Medelelser fra Dansk Geologisk Forening 1946 **2** Hefte 1. [17] ROTH, W. A., CHALL, P.; Z. Elektrochem. 1928 **34** 190. [18] ROTH, W. A., BERENDT, H., WIRTHS, G.; Z. Elektrochem. 1941 **47** 185–190. [19] SWEIGERT, R. L., WEBER, P., ALLEN, R. L.; Ind. Eng. Chem. Vol. 1946 **38**. [20] TURNER, F. J.; Evolution of the metamorphie rocks. 1948. [21] TORGESSON, D. R., SAHAMA, TH.; J. Amer. Chem. Soc. 1948 **70**. [22] ZAWADSKI, M. J., SZAMBORSKA, W.; Bull. intern. acad. sci. classe sci. math. nat., Ser A 1940–1946, 27–31 1948.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 1, p. 70. Butterworth-Springer, London

The Akaba Meteorite

F. A. Paneth

(*Received 31 July 1950*)

ABSTRACT
A stone meteorite fell not far from Akaba late in the evening of September 22nd, 1949.

The *Londonderry Laboratory for Radioactivity of the University of Durham* wants to put on record the following facts about a recently acquired meteorite.

On September 22nd of last year a Bedouin travelling towards Akaba was camping in Saudi Arabia not far from the border of the Hashimite Kingdom of Jordan when, two or three hours after sunset, he saw a flaming object falling from the sky towards him. Whilst still high it appeared to divide into three pieces; one dropping near his camp he picked up; it was a stone of deep black colour. He could not find either of the other two pieces. He broke off about a third from the recovered stone, and seeing in the interior specks of white metal he thought it might be of value; so after his arrival at Akaba he reported his experience to Mr. L. L. Williams, a mining engineer, who bought the main mass.

After reading about the Beddgelert meteorite and our interest in buying more fragments of it Mr. Williams thought that the Arabian meteorite might be one of these. (Actually its fall took place some 40 hrs later, if the date given by the Bedouin is correct.) He sent us a few grammes of the stone which convinced us of the genuineness of the Bedouin's story although the two meteorites were obviously quite different. We purchased the meteorite from Mr. Williams.

Since Akaba (29° 32′ N, 35° 0′ E) is the place name nearest to the fall, the meteorite should be given this name. The mass received by us weighed 779 g. It was completely covered with a velvet black, very thin crust, except where parts of the stone had been broken off; here is showed a very light grey colour. Little metallic spherules were easily discernible. We have cut the meteorite and made a few thin sections; it appears to be a white chondrite, but the systematic investigation has only just started.

It may be mentioned that as a result of our advertisement of a reward of £50 for any further fragment of the Beddgelert meteorite we received about 250 parcels (and still more letters) from Wales and England, most of them containing nodules of pyrites which are popularly known as " thunderbolts " and therefore supposed to be identical with meteorites. The Akaba meteorite is the only reward for a rather trying correspondence and much trouble in reversing the overwhelming flood of parcels.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1950, Vol. 4, pp. 71 to 72. Butterworth-Springer, London

THE INTERNATIONAL COMMISSION ON METEORITES

appointed by the XVIIIth Session of the International Geological Congress, London 1948.

During the preparations for the eighteenth International Geological Congress, Professor WALTER WAHL of the University of Helsingfors, Finland, sent to the Executive Committee a proposal "that the Congress should attempt to promote international co-operation in the work of accurate chemical analyses of meteorites." This proposal came before the Council of the Congress on Wednesday, August 25th 1948. There were 138 members of the Council present, with Professor H. H. READ (President) in the chair.

Professor WAHL (Finland) in his presentation of the proposal made the following statements:

In recent years the question of the chemical composition of meteorites has received more attention, for its importance in problems of the constitution of the earth and of atomic physics has been realized. Several important researches dealing with iron meteorites from a metallographic standpoint have recently been published. With regard to stony meteorites, a great number of the analyses are very old or were made by unsatisfactory methods. Also a number of recently published analyses are not satisfactory. Analyses of meteorites have frequently been carried out as occasional work by chemists inexperienced in work of such a difficult nature.

Of about 750 stony meteorites known to be in the possession of museums and a few private people, more than 160 are as yet unclassified. Since the first complete analyses of stony meteorites were carried out by BERZELIUS 120 years ago, some 250 analyses of stony meteorites have been published, but only about half of these are sufficiently accurate to be utilized in comparative research on meteorites.

In calculations on the average composition of meteoritic matter most of the available analyses of stony meteorites, good as well as inferior, have been used. An average of the analytical figures for each chemical constituent has been taken; the results are therefore greatly influenced by some extreme, often entirely wrong, figures. The really good analyses are distributed entirely at random among the several natural groups of stony meteorites. In order to obtain trustworthy results for the average chemical composition of meteoritic matter it is therefore necessary to obtain a sufficient number of reliable analyses for each of the more important groups of stony meteorites and then to calculate a weighted average composition, taking into account the frequency of falls of the different kinds of meteorites. A certain amount of organization of research is necessary in order that a better knowledge of the average chemical composition of meteorites should be obtained in the not too distant future.

Meteorites are precious museum objects which are not easily available for research. There are also very few analytical chemists sufficiently trained in such work. The question therefore arises whether a body like a Geological Congress, or a Commission appointed by the Congress, could further or sponsor such work. The location of the material in museums of different countries, and the fact that the material is frequently almost entirely in the possession of one museum, also points towards the importance of international co-operation.

The original proposal was that there should be international co-operation with a view to co-ordinating and instituting research. The Executive Committee of the Congress had suggested that a small temporary committee should immediately be appointed to consider the matter and to report to the Council at one of its next meetings. It was recommended that the directors or keepers of museums possessing collections of meteorites, and also a few specialists on meteorites, who were present at the Congress, should be members of the committee.

Mr. J. P. MARBLE (U.S.A.) heartily commended Professor WAHL's proposal for international co-operation in this important field. He said that there were in existence various national museums and organizations concerned with exchange of material and analysis of meteorites. He referred particularly to the Soviet Union's Committee on Meteorite Studies which had been engaged in very cordial co-operation with other institutions; the Committee of the National Research Council of the United States on Studies of Meteorites, and similar organizations in Great Britain and other countries. There had not, however, been any formalization of effective arrangements for international co-operation in this important field.

Dr. D. S. KORZHINSKI (U.S.S.R.) said that in the Soviet Union great attention was being given to the study of the chemical and mineralogical composition of meteorites and of the territory on which they fell. All this work was co-ordinated by the Committee on Meteorites attached to the Academy of Sciences of the U.S.S.R. He felt that Professor WAHL's proposal was one which it was essential for the Council to support.

Mr. N. N. CHATTERJEE (India) supported Professor WAHL's proposal. He considered that full co-operation between the different centres and different countries would lead to a better understanding of the physical properties of meteorites; such information should be collected and published under the auspices of the International Geological Congress.

The proposal was agreed to by the Council and the temporary committee was elected. At its first meeting on August 26th the following members were present:

W. CAMPBELL-SMITH (G.B.). G. M. CARDOSO (Spain). G. W. GEVERS (S. Africa).
D. S. KORZHINSKY (U.S.S.R.) representing Prof. BELOUSOV. J. P. MARBLE (U.S.A.).
J. ORCEL (France). F. A. PANETH (G.B.). F. H. POUGH (U.S.A.).
L. J. SPENCER (G.B.). W. WAHL (Finland).

Professor W. WAHL, who was elected Chairman, asked the members present to express their views as to the desirability of setting up a commission for international co-operation in the study of meteorites.

During the discussion it became obvious that the international commission should deal with all matters concerning research on meteorites, and not only with the question of obtaining good analyses.

It was pointed out by Dr. MARBLE that it would be very useful if the proposed commission could issue a statement pointing out the types of meteorites which should receive particular attention in future analyses, as some types had received more attention in the past than others. The statement should also give specific instances where work was particularly required, and also work out a whole programme of meteorite analysis so that the research could be carried out in a really scientific fashion and workers in allied fields supplied with reliable data.

Dr. POUGH suggested that one or two places should specialize in the analysis of meteorites. Professor WAHL supported this suggestion, as it would enable small museums with insufficient staff or insufficient facilities of their own to send their material to these centres to be analysed.

Dr. MARBLE suggested that it should be reported to the Congress that the members present were of the opinion that a body of interested workers of an international character should be set up for the study of meteorites. Professor WAHL supplemented this proposal to the effect that such a Commission should be authorized to appoint an executive body of workers actually engaged in the field of meteorite research.

After further general discussion it was unanimously agreed to propose to the Council that the members of the temporary committee, supplemented by Dr. MICHEL of Vienna, Professor WICKMAN of Stockholm, Professor ZAVARITSKY and Professor KRINOV of the U.S.S.R. (in place of Professor BELOUSOV and Dr. KORZHINSKY), Dr. FOSHAG and Dr. PERRY of the U.S.A. should be appointed by the Council of the International Geological Congress to form a permanent Commission on Meteorites.

The report of the temporary committee was read before the General Assembly of the Congress on August 31st, 1948. The recommendations of the temporary committee were adopted and the following appointed members of the *International Commission on Meteorites*:—

Dr. H. MICHEL (Austria).
Professor J. ORCEL (France).
Professor W. WAHL (Finland).
Dr. W. CAMPBELL-SMITH (Great Britain).
Professor F. A. PANETH (Great Britain).
Dr. L. J. SPENCER (Great Britain).
Professor G. W. GEVERS (South Africa).
Professor G. M. CARDOSO (Spain).
Professor F. E. WICKMAN (Sweden).
Dr. W. F. FOSHAG (U.S.A.).
Mr. J. P. MARBLE (U.S.A.).
Dr. ST. H. PERRY (U.S.A.).
Mr. F. H. POUGH (U.S.A.).
Professor E. L. KRINOV (U.S.S.R.).
Professor A. N. ZAVARITSKY (U.S.S.R.).

Further details about the appointment of the I. C. M. can be found in the Report of the Eighteenth Session of the International Geological Congress, published London 1950.

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

I. General

1. Papers on Geochemistry should be submitted to the editors for the appropriate country or language (*Papers on Cosmochemistry should be sent to Prof. F. A. Paneth, F.R.S.*). Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the Editors from time to time and it is therefore requested that no uninvited contributions of this nature be submitted. The Journal will appear as independent and complete numbers, which will be sold separately and combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published will be accepted. The publishers retain exclusive publication rights for all papers in all languages and countries, on acceptance and until the 31st December of the year following the year when the printed paper appears. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta.*

3. Authors will receive 75 free reprints of their papers. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned.

II. Manuscript Requirements

1. The manuscript must be written in one of the three official languages, English, French, or German.

2. The manuscript should be an original typewritten copy (not a carbon). The text must be ready for printing and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction.

3. Half-tone illustrations are to be restricted to the minimum necessary. They must accompany the manuscript mounted on separate sheets. Line drawings will be redrawn for the sake of uniformity and should therefore include all relevant details. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction in half-tone. If words or numbers appear in photographs, two copies are requested, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations and tables should be provided with descriptive legends.

4. Only such references to literature should be given as are referred to in the text. Literature references are to be numbered and listed together at the end of the manuscript and not as footnotes. All references should include the standard (according to the *World List of Scientific Periodicals*) abbreviated title of the journal, year, volume number, and first and last page numbers.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract may, however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, *etc.*) for printing with smaller size type.

Printed in Great Britain by R. J. Acford, Ltd., Law, Scientific and General Printers,
Terminus Road, Chichester, Sussex.

FILED IN STACKS

22 Jan 6 - 1